

CAROLIN MÜLLER, GEB. HÜHN

EFFIZIENTE IMPLEMENTIERUNG DER ZEITABHÄNGIGEN  
DICHTEFUNKTIONALTHEORIE FÜR GROSSE SYSTEME





FRIEDRICH-SCHILLER-  
UNIVERSITÄT  
JENA

---

# Effiziente Implementierung der zeitabhängigen Dichtefunktional- theorie für große Systeme

---

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der  
PHYSIKALISCH-ASTRONOMISCHEN FAKULTÄT  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von M. Sc. Carolin MÜLLER, geb. HÜHN  
geboren am 27. August 1990  
in Nordhausen

## GUTACHTER

1. Prof. Dr. Marek SIERKA, Jena
2. Prof. Dr. Stefanie Gräfe, Jena
3. PD Dr. Florian Weigend, Marburg

TAG DER DISPUTATION: 15.12.2020







# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine Implementierung der zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (*engl.* real-time time-dependent density functional theory, RT-TDDFT) im Rahmen des Programmpakets TURBOMOLE vorgestellt. Dabei wurde der Zeitentwicklungsoperator mittels MAGNUS-Reihe zweiter und vierter Ordnung beschrieben. Es wurden zwei grundlegende Propagationmethoden implementiert: Die Self-consistent-field (SCF) Methode und das Predictor-corrector (PC) Schema.

Für verschieden-große und -dimensionale Molekülsysteme wurden die Rechenzeiten ermittelt, um den zeitbestimmenden Schritt der RT-TDDFT Implementierung zu finden. Dabei stellte sich heraus, dass die Berechnung der KOHN-SHAM (KS) Matrix etwa 95 % der Gesamtrechenzeit bei großen dreidimensionalen Molekülen ausmacht (Diamant-Cluster, 5 010 kartesische Basisfunktionen). Hierbei wurden bereits Algorithmen zur Reduzierung der Rechenzeit verwendet: Die Dichteanpassungs-Prozedur (*engl.* density fitting (DF) procedure), die auch als Zerlegung der Einheit (*engl.* resolution of identity, RI) bezeichnet wird, sowie die kontinuierlich beschleunigte Multipolmethode (*engl.* continuous fast multipole method, CFMM). Die KS-Matrix wurde diagonalisiert, um die Berechnung der Exponentialfunktion im Zeitentwicklungsoperator analytisch exakt zu bestimmen. Die gesamte Berechnung des Zeitentwicklungsoperators inklusive Diagonalisierung macht lediglich 2.5 % der Gesamtrechenzeit aus.

Für kleine Systeme wurde der maximal mögliche Zeitschritt als Funktion der Methode (SCF/PC), der MAGNUS-Ordnung (zweiter/vierter) und der Polarität der Moleküle untersucht.

Die Ergebnisse wurden mit Experiment und Theorie, wie der linear-response-TDDFT und der Coupled Cluster Methode zweiter Ordnung, verglichen, um die Genauigkeit der Implementierung zu untersuchen.



# Abstract

An implementation of real-time time-dependent density functional theory (RT-TD-DFT) within the TURBOMOLE program package is presented using a second and fourth order MAGNUS propagator. Two propagation mechanism were implemented namely a self-consistent field (SCF) method and the predictor corrector (PC) scheme.

Computational times were measured for different dimensional and different sized molecules to investigate the most demanding step in RT-TDDFT implementations. Thereby, it was observed that the calculation of the KOHN-SHAM (KS) matrix was the most time consuming, requiring 95% of the total wall time for large three-dimensional molecules (diamond cluster, 5 010 Cartesian basis functions). Here, speed-up algorithms like resolution of identity and continuous fast multipole methode were already employed. Diagonalization of the KS matrix to treat the exponential function of the time evolution operator analytically exact, took only 2.5% of the total wall time.

For small molecules the maximum time step was studied as a function of the method (SCF/PC), order (second/fourth) and the polarity of the molecule.

The results were compared to experimental and theoretical works, like linear-response TDDFT and second order coupled cluster method to evaluate accuracy.



# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	vii
Abstract	ix
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2 Zeitunabhängige Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>5</b>
2.1 Die KOHN-SHAM-Gleichung . . . . .	5
2.2 Die ROOTHAAN-HALL-Gleichung . . . . .	6
2.3 Die Elektronendichte . . . . .	8
2.4 Die Kohn-Sham-Matrix und der Kohn-Sham-Operator . . . . .	10
2.5 Selbst-konsistenter Ansatz . . . . .	11
<b>3 Licht-Materie-Wechselwirkung</b>	<b>13</b>
3.1 Vom LAGRANGE- zum HAMILTON-Operator . . . . .	14
3.2 Die elektrische Dipolnäherung . . . . .	16
3.3 Übertragung zur Dichtefunktionaltheorie . . . . .	19
<b>4 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>23</b>
4.1 Der Zeitentwicklungsoperator . . . . .	24
4.1.1 Numerische Integration der MAGNUS-Exponenten . . . . .	27
4.1.2 MAGNUS zweiter und vierter Ordnung . . . . .	28
4.2 Zeitentwicklung in der Dichtefunktionaltheorie . . . . .	29
4.3 Implementierung des Zeitentwicklungsoperators . . . . .	31
4.4 Implementierung der Zeitentwicklung . . . . .	33
4.4.1 Gewährleistung der Unitarität . . . . .	35
4.4.2 Zerlegung der Dichtematrix . . . . .	35
4.5 Zusammenfassung der Implementierungsdetails . . . . .	36
4.6 Zeitentwicklungsmethoden . . . . .	38
4.6.1 Self-consistent-field-Methode . . . . .	38
4.6.2 Predictor-corrector-Schema . . . . .	40



<b>5</b>	<b>Observablen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>43</b>
5.1	Vom Dipolmoment zum Absorptionsspektrum . . . . .	44
5.2	Absorptionsspektrum für elektrische Felder verschiedener Form . . . .	44
5.2.1	GAUSS-Peak . . . . .	45
5.2.2	Laserpuls . . . . .	45
5.2.3	Polarisierbarkeitstensor . . . . .	46
<b>6</b>	<b>Basissätze, Funktionale und verwendete Hardware</b>	<b>49</b>
<b>7</b>	<b>Performance und Genauigkeit der Methoden</b>	<b>51</b>
7.1	Rechenaufwand . . . . .	51
7.2	Rechenzeitminimierung an kleinen Molekülsystemen . . . . .	55
7.3	Porphyrin-Moleküle als Anwendungsbeispiel für große Systeme . . . .	59
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>Vektor- und Skalarpotential</b>	<b>67</b>
A.1	Magnetische Flussdichte $B$ . . . . .	67
A.2	Elektrische Feldstärke $E$ . . . . .	67
<b>B</b>	<b>Mathematische Grundlagen</b>	<b>69</b>
B.1	Rechenregeln für den Nabla-Operator $\nabla$ . . . . .	69
B.2	Totales Differential . . . . .	69
B.2.1	Verallgemeinerte Kettenregel . . . . .	69
B.3	Numerische Integration mittels GAUSS-LEGENDRE-Quadratur . . . .	70
B.3.1	Numerische Integration von Doppelintegralen . . . . .	75
<b>C</b>	<b>Atomare Einheiten</b>	<b>77</b>
<b>D</b>	<b>Dyson-Reihe</b>	<b>79</b>
<b>E</b>	<b>Basis-Transformation</b>	<b>85</b>
	<b>Literatur</b>	<b>87</b>
	<b>Selbständigkeitserklärung</b>	<b>95</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>98</b>







*Für meine lieben Eltern Cornelia & Holger  
und meinen wundervollen Ehemann Robert.*



# Kapitel 1

## Einführung

Die Wechselwirkung von Licht und Materie ist ein spannendes Feld mit zahlreichen Anwendungen. Die experimentellen Untersuchungen und Analysen werden immer stärker durch theoretische Methoden ergänzt. Eine der erfolgreichsten Theorien der letzten 20 Jahre ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Diese bietet neben der zeitunabhängigen DFT auch die zeitabhängige DFT (*engl.* time-dependent density functional theory, TDDFT), mit der sich Licht-Materie-Wechselwirkungen berechnen lassen.

Die TDDFT stellt einen geeigneten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand für Moleküle und ausgedehnte Systeme dar<sup>1</sup> und besitzt zahlreiche, vielversprechende Anwendungen zum Verständnis von grundlegenden physikalischen Prozessen. Die Anwendungen sind heutzutage so vielfältig, dass an dieser Stelle lediglich auf zwei Übersichtsartikel von Goings et al. [1] und Provorse et al. [2] hingewiesen werden soll.

Grundsätzlich gibt es zwei verbreitete Implementierungen der TDDFT: Lineare Antwort (*engl.* linear response, LR) und Echtzeit-Entwicklung (*engl.* real-time, RT). LR-TDDFT berechnet die Elektronendichte-Antwort erster Ordnung (linear) auf ein externes, elektrisches Feld. Dies beruht auf der Annahme von infinitesimal kleinen, zeitabhängigen Störungen des Systems, wodurch nichtlineare Effekte vernachlässigt werden. Daher ist LR-TDDFT eine geeignete Methode zur Beschreibung von schwachen Feldwechselwirkungen und der Berechnung von klassischen UV-Vis-Spektren.<sup>2</sup> Dagegen wird in RT-TDDFT die gestörte Elektronendichte exakt in der Zeit propagiert und enthält somit die gesamte Antwort eines Systems auf das angelegte, externe Feld. Somit ist die RT-TDDFT ein geeignetes Werkzeug zur Beschreibung von Wechselwirkungen mit starken Feldern (z. B. Laserpulsen). Außerdem wird in der RT-TDDFT die Dichte sowohl zu jedem Zeitpunkt als auch örtlich aufgelöst bestimmt, wodurch die Dichtebewegung direkt beobachtet werden kann (z. B. Ref. [3] oder diese Arbeit). Dies ermöglicht das Verständnis fundamentaler Mechanismen bei

---

<sup>1</sup>Moleküle und Systeme mit bis zu 600 Atomen bzw. bis zu 5000 kartesischen Basisfunktionen.

<sup>2</sup>Spektren die den ultra-violetten (UV) und visuellen (Vis) Spektralbereich abdecken.



unterschiedlichsten Anregungsprozessen. Des Weiteren können vollständige nichtlineare UV-Vis-Spektren durch FOURIER-Transformation des zeitabhängigen Dipolmoments berechnet werden.

Die Dichtefunktionaltheorie wurde für die Berechnung des Grundzustands eines Systems konzipiert. Dementsprechend sind auch die Dichtefunktionale ausgelegt. Daher stellt sich unweigerlich die Frage, ob die DFT in der Lage ist nichtlineare Effekte fern des Grundzustands zu beschreiben. Diese Fragestellung soll im folgenden Abschnitt geklärt werden.

Der Austausch-Korrelations-Teil (*engl.* exchange-correlation) des Dichtefunktional ist im Allgemeinen nicht lokalisiert, weder räumlich noch zeitlich. Er ist formell ein Funktional der Ausgangswellenfunktion und der gesamten Vergangenheit der Dichte [4]. Dies würde nahelegen, dass die DFT mit ihren derzeit gebräuchlichen Funktionalen nicht für die Berechnungen von nichtlinearen zeitabhängigen Phänomenen fern des Grundzustand geeignet ist. Es hat sich allerdings gezeigt, dass das Vernachlässigen dieses Memory-Effekts (also zeitliche Lokalität) innerhalb der adiabatischen Näherung nicht nur für das lineare Regime gültig ist, sondern auch einen exakten Grenzwert für hochfrequente, starke Felder darstellt [5]. Für Felder mit mittleren Frequenzen und Feldstärken zeigt sich, dass die adiabatische Näherung zu großen Fehlern führen kann. Dies gilt besonders, wenn sich die Dichte des Grundzustands und des angeregten Zustands sehr stark unterscheidet, da derzeitige Dichtefunktionale für den Grundzustand entwickelt wurden [6]. Allerdings sind die Fehler ausgeprägter für kleinere Systeme und nehmen mit zunehmender Systemgröße ab. Diese Beobachtung wird der abnehmenden Unterschiede zwischen Grundzustands- und angeregter Dichte mit zunehmender Systemgröße zugeschrieben [7]. Dennoch empfiehlt es sich in den meisten Fällen die Genauigkeit der RT-TDDFT Simulation mit Hilfe von gemessenen Spektren oder Ergebnissen von genauen wellenfunktionsbasierten Berechnungen (z. B. der Coupled Cluster Methode) zu überprüfen.

Betrachtet wird im Folgenden die Skalierung und der Rechenaufwand von RT- und LR-TDDFT. Die Skalierung eines Programms oder einer Implementierung in der theoretischen Chemie gibt an, wie sich die Rechenzeit als Funktion der Systemgröße verhält. Sie wird typischerweise mit  $\mathcal{O}(N^x)$  angegeben. Dabei ist  $N$  die Teilchenanzahl im System und der Rechenaufwand skaliert beispielsweise linear für  $x = 1$  oder quadratisch für  $x = 2$ . Die LR-TDDFT skaliert theoretisch mit  $\mathcal{O}(N^6)$ , was sich durch geschickte Implementierung und verschiedene Näherungen auf  $\mathcal{O}(N^3)$  verbessert [8]. Die RT-TDDFT skaliert im Bereich von  $\mathcal{O}(N^2)$  bis  $\mathcal{O}(N^3)$  und ist daher eine effiziente Alternative zur LR-TDDFT für große Systeme und einen breiten Spektralbereich.



Der zeitbestimmende Schritt in der RT-TDDFT wird der Berechnung der KOHN-SHAM (KS) Matrix<sup>3</sup> zugeschrieben [3]. Diese muss in jedem Zeitschritt neu berechnet werden. In einer zeit- und ressourcen-effizienten Implementierung wird der Fokus auf Zeitschrittmaximierung und Minimierung der KS-Matrix-Berechnung pro Zeitschritt gelegt. Diese Bestrebungen werden in der vorliegenden Arbeit mit einer eingängigen und effizienten RT-TDDFT Implementierung unter Verwendung von Density Fitting (DF) und der Continuous Fast Multipole Methode (CFMM) realisiert. Die Rechenzeiten werden ermittelt, um den zeitaufwendigsten Schritt zu bestimmen. Darüber hinaus werden Analysen zur Bestimmung des maximal möglichen Zeitschritts durchgeführt, sowie die Anwendbarkeit an großen Molekülen untersucht. Das Programmpaket TURBOMOLE [9] dient in dieser Arbeit als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines modernen, leistungsfähigen RT-TDDFT-Programms, das numerische Genauigkeit und Recheneffizienz vereint.

Zahlreiche existierende Implementierungen konzentrieren sich auf die Näherung des Zeitentwicklungsoperators [3, 8, 10–13]. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, inwieweit der Zeitentwicklungsoperator ein zeitbestimmender Schritt ist und ob eine Näherung dessen zielführend ist.

Andere Studien [8, 14, 15] diskutieren Aspekte, wie die Zeitschrittgröße und die Gesamtrechenzeit. Dabei sprechen C. O’Rourke und D. R. Bowler [8] von linearer Skalierung, prüfen dies jedoch lediglich an Alkan-Ketten, die für ihr gutartiges Skalierverhalten bekannt sind. Dieses Verhalten wird auch in dieser Arbeit untersucht. Es werden jedoch auch zwei- oder drei-dimensionale Systeme betrachtet, um ein vollständiges Bild des Skalierungsverhaltens zu erlangen. C.-L Cheng et al. [14] prüfen die Rechenzeit als Funktion des eingestellten Fehlers für verschiedene genäherte Zeitentwicklungsmethoden am Beispiel von Methan. Dabei zeigt der MAGNUS-Operator zweiter und vierter Ordnung die besten Ergebnisse. Da der MAGNUS-Operator in vielen Arbeiten [3, 10–13] erfolgreich eingesetzt wird und viele nützliche Eigenschaften trägt, wird er auch in dieser Arbeit in zweiter und vierter Ordnung implementiert. W. Jia et al. [15] untersuchen die Gesamtrechenzeit als Funktion der Teilchenanzahl im System bis 1000 Atome. Dabei werden Silizium-Superzellen verwendet. Sie nutzen für die Darstellung der Gesamtrechenzeit jedoch keine konstante Anzahl an CPU-Kernen und somit lässt sich hier keine Aussage über das Skalierverhalten der Implementierung machen. Eine vollständige Zeitanalyse für verschieden große und verschieden dimensionale Moleküle mit bis zu 602 Atomen (5010 kartesischen Basisfunktionen) zur Ermittlung des zeitbestimmenden Schritts und des Skalierungsverhaltens wird mit der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

---

<sup>3</sup>Die KS-Matrix stellt eine der grundlegenden Matrizen in der Dichtefunktionaltheorie dar und wird im folgenden Kapiteln näher erläutert





## Kapitel 2

# Zeitunabhängige Dichtefunktionaltheorie

Zur Berechnung von zeitabhängigen Problemen werden zunächst Startwerte, wie z. B. die Ausgangsdichte, zum Zeitpunkt  $t = t_0$  benötigt. Diese Startwerte werden in der vorliegenden Arbeit mit der zeitunabhängigen Dichtefunktionaltheorie (DFT) bestimmt, welche bereits im TURBOMOLE-Programmpaket [9] enthalten ist. In diesem Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die Berechnung von Grundzustandsenergie und -dichte mit Hilfe der DFT gegeben.

### 2.1 Die Kohn-Sham-Gleichung

Die DFT wurde zuerst von HOHENBERG und KOHN [16] beschrieben und kurz darauf durch KOHN und SHAM [17] in die Anwendung überführt. Daher basieren viele Implementierungen auf der KOHN-SHAM (KS) Gleichung. Eine Alternative zur KS-DFT ist die Orbital-freie (OF) DFT, welche zum aktuellen Zeitpunkt ungenauer ist [18].

Die KS-Gleichung ist eine Ein-Elektron-Gleichung, die der SCHRÖDINGER-Gleichung ähnelt. Sie beschreibt ein fiktives System (KS-System) von nicht-wechselwirkenden Teilchen/Elektronen, welches die selbe Dichte besitzt, wie das System mit wechselwirkenden Teilchen. Durch Lösen der KS-Gleichung wird die Grundzustandsenergie  $\varepsilon_i$  des  $i$ -ten Teilchens, das sich im  $i$ -ten KS-Orbital  $\psi_i$  befindet, erhalten.

$$\mathcal{F} \psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{x}). \quad (2.1)$$

$\mathcal{F}$  ist der Energie-Operator des Systems und wird als KS-Operator bezeichnet. Als Energie-Operator erfüllt er in der KS-Gleichung die gleiche Aufgabe, wie der HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}$  in der SCHRÖDINGER-Gleichung. Entsprechende Unterschiede und Besonderheiten des KS-Operators werden im Abschnitt 2.4 näher erläutert.

Da die Teilchen im KS-System nicht wechselwirken, ist die KS-Wellenfunktion  $\Psi$  eine einzelne SLATER-Determinante, konstruiert aus einem Satz von Orbitalen  $\psi_i(\mathbf{x})$ , welche die niedrigste Energie  $\varepsilon_i$  zu obiger Gleichung (2.1) liefern. Die SLATER-Determinante ist definiert als:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.2)$$

Dabei ist  $1/\sqrt{N!}$  der Normierungsfaktor, der sicherstellt, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen über den gesamten Raum eins bzw. 100 % entspricht. Die SLATER-Determinante garantiert, dass keine zwei Teilchen am selben Ort sind und den selben Spin besitzen, also dem Pauli-Prinzip gehorchen. Zusätzlich stellt sie die Vertauschbarkeit identischer Teilchen sicher. Die Variable  $\mathbf{x}$  enthält hierbei sowohl die Orts- als auch die Spin-Information des jeweiligen Teilchens ( $\psi_i(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r}, \omega)$ ).

Die Gleichung 2.1 dient der Berechnung der Dichteverteilung der Elektronen und deren Energie. Die Energie der Atomkerne wird gesondert bestimmt. Die Trennung der Berechnung des Elektronen-Systems und des Kern-Systems basiert auf der BORN-OPPENHEIMER-Näherung.

## 2.2 Die Roothaan-Hall-Gleichung

Die Differentialgleichung (2.1) wird in der Quantenchemie im Allgemeinen numerisch gelöst. Die numerische Lösungsformel wurde durch C. C. J. Roothaan [19] und G. G. Hall [20] unabhängig voneinander vorgestellt. Sie nutzten einen fest-definierten Basissatz, um die Differentialgleichung in eine algebraische Gleichung zu überführen. Diese kann anschließend mit Matrizen-Multiplikationen gelöst werden.

In der KS-DFT wird ein Satz bekannter Basisfunktionen  $\phi_\mu$  ( $\mu = 1 \dots N_{\text{bf}}$ )<sup>1</sup> zu einem noch unbekannten Satz von KS-Orbitalen linear-kombiniert:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{bf}}} C_{\mu i} \phi_\mu. \quad (2.3)$$

Für Molekülsysteme werden vorwiegend GAUSSsche Orbitale (*engl.* GAUSSIAN-type

<sup>1</sup>Wobei  $N_{\text{bf}}$  die Anzahl kartesischer Basisfunktionen darstellt.



orbitals, GTO) als Basisfunktionen  $\phi_\mu$  verwendet. Sie sind aufgrund des GAUSS-Produkt-Theorems recheneffizienter als SLATER-Orbitale (*engl.* SLATER-type orbitals, STO).

Mit Hilfe von Gleichung (2.3) reduziert sich das Problem, die KS-Orbitale zu finden, zu einem Problem, in welchem die Koeffizienten  $C_{\mu i}$  gefunden werden müssen. Dies ist in sofern eine Vereinfachung, da jetzt davon ausgegangen wird, dass es einen bekannten Anteil (nämlich die Basisfunktionen) in den KS-Orbitalen gibt und somit die Orbitale nicht mehr in ihrer Gänze unbekannt sind. Die algebraische Matrixgleichung wird durch Einsetzen von Gleichung (2.3) in Gleichung (2.1) erhalten:

$$\mathcal{F} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{bf}}} C_{\nu i} \phi_\nu = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^{N_{\text{bf}}} C_{\nu i} \phi_\nu. \quad (2.4)$$

Durch Multiplikation mit  $\phi_\mu^\dagger$  von der linken Seite<sup>2</sup> und anschließender Integration wird die Differentialgleichung in eine Matrixgleichung umgewandelt:

$$\sum_{\nu=1}^{N_{\text{bf}}} C_{\nu i} \int d\mathbf{r} \phi_\mu^\dagger \mathcal{F} \phi_\nu = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^{N_{\text{bf}}} C_{\nu i} \int d\mathbf{r} \phi_\mu^\dagger \phi_\nu. \quad (2.5)$$

$\varepsilon_i$  ist dabei ortsunabhängig und kann daher vorangestellt werden. Als nächstes werden zwei Matrizen definiert.

1. Die Überlappungsmatrix **S** mit den Matrixelementen:

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^\dagger \phi_\nu \quad (2.6)$$

Sie ist eine  $N_{\text{bf}} \times N_{\text{bf}}$  HERMITESche Matrix, wobei  $N_{\text{bf}}$  die Anzahl der Basisfunktionen angibt. Bei HERMITESchen Matrizen ist der Realteil symmetrisch und der Imaginärteil schief-symmetrisch. In den meisten Fällen und auch in dieser Arbeit ist sie reell, da ein reeller Basissatz verwendet wird. Die Basisfunktionen  $\phi_\mu$  sind zu meist normiert und linear unabhängig, aber nicht zwingend orthogonal zueinander. In dieser Arbeit wurde eine Transformation<sup>3</sup> in die orthonormale Basis durchgeführt, wodurch die Diagonalelemente 1 und die Off-Diagonalelemente 0 sind.

2. Die KS-Matrix **F** hat die Matrixelemente:

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^\dagger \mathcal{F} \phi_\nu \quad (2.7)$$

Auch sie ist eine HERMITESche Matrix. In dieser Arbeit ist sie reell und damit symmetrisch. Die KS-Matrix ist die Matrizendarstellung des KS-Operators  $\mathcal{F}$  zu

<sup>2</sup>Wobei  $^\dagger$  bedeutet, dass es sich bei der vorangestellten Größe um die komplex-konjugierte und transponierte bzw. die adjungierte selbiger Größe handelt.

<sup>3</sup>Die Transformation wird näher in Anhang E erläutert.

den Basisfunktionen  $\phi_\mu$ .

Mit diesen Definitionen der KS-Matrix  $\mathbf{F}$  und der Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$  kann die integrierte KS Gleichung (2.5) wie folgt geschrieben werden:

$$\sum_{\nu=1}^{N_{\text{bf}}} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^{N_{\text{bf}}} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad i = 1, 2, \dots, N_{\text{MO}}, \quad \mu = 1, 2, \dots, N_{\text{bf}} \quad (2.8)$$

Diese Gleichungen können kompakt als Matrizengleichung geschrieben werden:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.9)$$

Dies ist die sogenannte Roothaan-Hall-Gleichung.

$\mathbf{C}$  ist die Koeffizientenmatrix mit den jeweiligen Entwicklungskoeffizienten  $C_{\mu i}$ :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1N_{\text{MO}}} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2N_{\text{MO}}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N_{\text{bf}}1} & C_{N_{\text{bf}}2} & \dots & C_{N_{\text{bf}}N_{\text{MO}}} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

und  $\boldsymbol{\varepsilon}$  ist eine Diagonalmatrix mit den Orbitalenergien  $\varepsilon_i$ :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & \mathbf{0} \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \varepsilon_{N_{\text{MO}}} \end{pmatrix} = \text{diag}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{N_{\text{MO}}}). \quad (2.11)$$

Hierbei beschreiben die Spalten in der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$  die zugehörigen KS-Orbitale  $\psi_i$  aus Gleichung (2.3). Z. B. stehen die Koeffizienten des Orbitals  $\psi_1$  in der ersten Spalte der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$ .

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde die Bedeutung der Elektronendichte in der KS-DFT noch nicht thematisiert. Daher wird im folgenden Abschnitt näher auf die Elektronendichte eingegangen und ihre Repräsentation in Matrizenform diskutiert.

## 2.3 Die Elektronendichte

Wenn ein Elektron mit Hilfe einer Einteilchen-Wellenfunktion  $\psi_i(\mathbf{r})$  beschrieben wird, dann ist die Wahrscheinlichkeit dieses Elektron im Volumenelement  $d\mathbf{r}$  um  $\mathbf{r}$  zu finden gleich  $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ . Die Wahrscheinlichkeits-Verteilungsfunktion ist  $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ . Für ein Molekül, das durch eine Wellenfunktion beschrieben wird, die auf einer einzelnen SLATER-Determinante beruht, und deren KS-Orbitale  $\psi_i$  mit  $f_i = 0, 1, 2$  Elektronen



besetzt sind, ist die zugehörige Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} f_i \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.12)$$

Das Integral der Elektronendichte über den gesamten Raum entspricht der Anzahl an Elektronen  $N$  im System:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.13)$$

Durch Einsetzen der Definition der KS-Orbitale aus Gleichung (2.3) in Gleichung (2.12), lässt sich die Elektronendichte als Funktion von Matrixelementen schreiben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} f_i \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

$$= \sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} f_i \sum_{\nu=1}^{N_{\text{bf}}} C_{\nu i}^\dagger \phi_\nu^\dagger(\mathbf{r}) \sum_{\mu=1}^{N_{\text{bf}}} C_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$$= \sum_{\mu, \nu=1}^{N_{\text{bf}}} \left[ \sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} f_i C_{\mu i} C_{\nu i}^\dagger \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^\dagger(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

$$= \sum_{\mu, \nu=1}^{N_{\text{bf}}} D_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^\dagger(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Hierbei sind  $D_{\mu\nu}$  die Dichtematrixelemente. Die Dichtematrix kann auch kurz in Matrizenform geschrieben werden:

$$\mathbf{D} = \mathbf{C} \mathbf{f} \mathbf{C}^\dagger, \quad (2.18)$$

wobei  $\mathbf{C}$  die Koeffizientenmatrix (2.10) ist und  $\mathbf{f}$  die Besetzungsmatrix darstellt. Diese ist eine Diagonalmatrix:

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_1 & & & \\ & f_2 & & \mathbf{0} \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & f_{N_{\text{MO}}} \end{pmatrix} = \text{diag}(f_1, f_2, \dots, f_{N_{\text{MO}}}). \quad (2.19)$$

Nach diesen Darlegungen zur Dichte und Dichtematrix, wird im Anschluss ausführlicher auf die KS-Matrix und deren Besonderheiten im Vergleich zu anderen quantenmechanischen Methoden eingegangen.

## 2.4 Die Kohn-Sham-Matrix und der Kohn-Sham-Operator

Der KOHN-SHAM-Operator  $\mathcal{F}$  wird in der KS-DFT durch den kinetischen Energie-Operator eines Elektrons  $-\hbar^2/(2m)\nabla^2$  und das effektive Potential  $V_{\text{eff}}$  beschrieben.

Das effektive Potential setzt sich aus drei Beiträgen zusammen

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + J_{\text{ee}}(\mathbf{r}) + E_{\text{XC}}(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

$V_{\text{ext}}$  (externen Potential) beinhaltet die COULOMB-Wechselwirkungen der Kerne mit den Elektronen.

Die COULOMB-Energie der Kerne ist in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung eine Konstante, die zuletzt als additiver Betrag zur Gesamtenergie hinzugefügt wird.

Die klassische COULOMB-Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird über  $J_{\text{ee}}$  zum effektiven Potential hinzugefügt.

Der dritte Betrag  $E_{\text{XC}}$  ist der Austausch-Korrelations-Operator (*engl.* exchange correlation operator). Er gewährleistet, dass sich die Dichte nicht-wechselwirkender Elektronen im System genauso verhält, wie die Dichte des Systems mit wechselwirkenden Elektronen. Der Austausch-Beitrag stellt sicher, dass sich Elektronen mit gleichem Spin abstoßen. Der Korrelations-Beitrag enthält nicht-klassische COULOMB-Wechselwirkungen. Dadurch, dass Austausch und Korrelation lediglich durch das Potential  $E_{\text{XC}}$  nachgeahmt werden, wird ein fiktives System erzeugt, dessen Elektronen sich so verhalten, wie sie es im realen Molekül mit wechselwirkenden Elektronen tun würden. Da die Potentiale Näherungen von unterschiedlicher Komplexität sind, muss für jedes System abgewägt werden, welches Austausch-Korrelations-Funktional am Besten geeignet ist. Unterschieden wird zwischen

- Lokaler Dichtenäherung (*engl.* local density approximation, LDA, bzw. LSDA (berücksichtigt Spin))
- Generalisierte Gradienten Näherung (*engl.* generalized gradient approximation, GGA)
- Hybridfunktionale (*engl.* hybride functionals)
- Orbitalfunktionale (mit exaktem Austausch, sehr rechenintensiv).

Neben der Ortsabhängigkeit ist das effektive Potential ein Funktional der Dichte:  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \equiv V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]$ . Durch Überführung in die Matrixform bleibt dieser Zusammenhang bestehen und somit ist die KS-Matrix  $\mathbf{F}$  ebenfalls eine Funktion der Dichte als auch der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$ . Das heißt, wenn die Energie  $\epsilon$  eines Systems mit Gleichung (2.9) bestimmt werden soll, dann ist dies nur mit einem selbst-konsistenten Ansatz (*engl.* self consistent field procedure, SCF-Prozedur) möglich,



da sich die KS-Matrix und die Dichte gegenseitig bedingen.

## 2.5 Selbst-konsistenter Ansatz

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, bedingen sich Elektronendichte und KS-Matrix gegenseitig, weshalb die Lösung des Problems selbst-iterierend gefunden wird.

Zunächst wird eine Elektronendichte für das System abgeschätzt. Eine Möglichkeit, die etwaige Dichte zu bestimmen, ist die erweiterte HÜCKEL-Methode (*engl.* extended HÜCKEL guess) [21]. Mit dieser ersten Schätzung für die Elektronendichte kann nun die entsprechende KS-Matrix aufgestellt. Mit Hilfe der KS-Gleichung, welche eine Eigenwert-Gleichung ist, werden die zugehörigen Eigenwerte (Energie-Matrix  $\epsilon$ ) und Eigenvektoren (Koeffizientenmatrix  $C$ ) bestimmt. Mit der so gefundenen Koeffizientenmatrix lässt sich die Elektronendichte  $\rho^{\text{neu}}$  bestimmen und mit der vorherigen Dichte vergleichen. Stimmen die beiden Dichten bis zu einem entsprechenden Konvergenzkriterium überein, so ist das selbst-konsistente Verfahren abgeschlossen. Die Dichte und die KS-Matrix kann dann genutzt werden, um verschiedenste Eigenschaften des Systems zu berechnen. Liegen die beiden Dichtewerte nicht nah genug beieinander, so beginnt der Zyklus von Neuem und die KS-Matrix muss erneut aus der neu gefundenen Dichte  $\rho^{\text{neu}}$  bestimmt werden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.1 die SCF-Prozedur dargestellt.

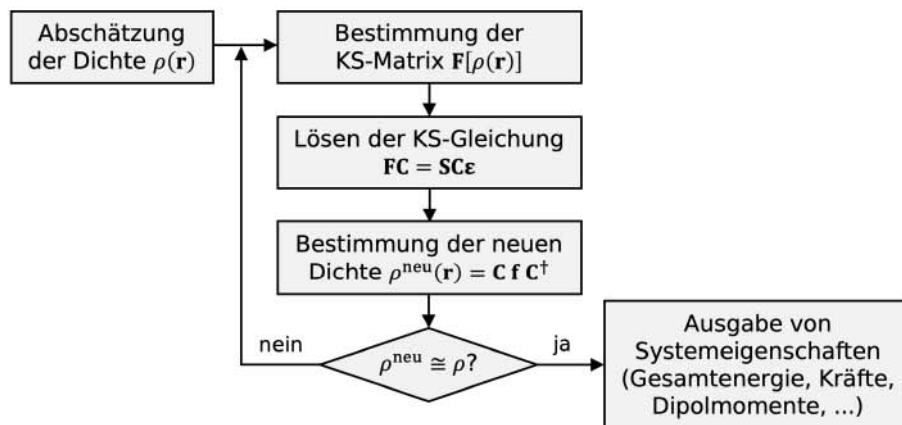


Abbildung 2.1: SCF-Prozedur in der zeitunabhängigen KS-DFT.

Die zeitunabhängige KS-DFT wurde verwendet, um Startwerte zum Zeitpunkt  $t = 0$  für die anschließenden zeitabhängigen Berechnungen zu generieren. Da in dieser Arbeit der Einfluss von externen Feldern auf die untersuchten Systeme im Vordergrund steht, können Felder bei  $t = 0$  eingeschaltet oder ausgeschaltet sein.

Wie externe, elektrische Felder in die DFT eingepflegt werden, wird im folgenden Kapitel hergeleitet. Im daran anschließenden Kapitel wird geklärt, wie mit Hilfe der Ausgangs-KS-Matrix  $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t = 0)$  und der Ausgangsdichte (bzw. der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}(\mathbf{r}, t = 0)$ ) die Elektronendichte in Echtzeit für  $t > 0$  propagiert werden kann.



## Kapitel 3

# Licht-Materie-Wechselwirkung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die zeitunabhängige Dichtefunktionaltheorie (DFT) vorgestellt. Mit ihr lässt sich die Energie und die Aufenthaltsverteilung der Elektronendichte eines Systems im Grundzustand bestimmen. Im Folgenden wird erläutert, wie der Einfluss elektromagnetischer Strahlung in die KOHN-SHAM (KS) Gleichung einfließt. Dieses Kapitel ist in Anlehnung an verschiedene Vorlesungsskripte [22–24] entstanden.

Der KOHN-SHAM-Operator für ein mit Strahlung wechselwirkendes System setzt sich wie folgt zusammen:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_M + \mathcal{F}_L + \mathcal{F}_{\text{int}}, \quad (3.1)$$

$\mathcal{F}_M$  beschreibt die Energiebeiträge der Materie (M) und ist der Operator aus Gleichung 2.1.  $\mathcal{F}_L$  ist der Operator des elektromagnetischen Feldes<sup>1</sup> und  $\mathcal{F}_{\text{int}}$  ist der Operator für die Licht-Materie-Wechselwirkung.<sup>2</sup>

Das elektromagnetische Feld kann beispielsweise mit Hilfe der Quantenelektrodynamik beschrieben werden. Dieser Ansatz wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht verfolgt, da die Lösung solcher Probleme nur für sehr kleine Systeme möglich ist. Stattdessen wurde ein semi-klassischer Ansatz gewählt. Dabei wird die Materie quantenmechanisch im Rahmen der DFT beschrieben und das Licht klassisch, also als Welle, verstanden. Darüber hinaus wird nur berücksichtigt, welchen Einfluss das Licht auf die Materie hat, nicht aber die Materie auf das Licht. Mit dieser Annahme kann der  $\mathcal{F}_L$ -Term in Gleichung (3.1) vernachlässigt werden. Dadurch lässt sich der KOHN-SHAM-Operator des Systems mit Hilfe des Wechselwirkungsbildes störungstheoretisch beschreiben. Das heißt,  $\mathcal{F}_M = \mathcal{F}_0$  ist der störungsfreie Operator (also das Teilchen/Molekül ohne externen Lichteinfluss) und  $\mathcal{F}_{\text{int}}$  stellt die Störung dar:

$$\mathcal{F} \approx \mathcal{F}_M + \mathcal{F}_{\text{int}} = \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_{\text{int}}. \quad (3.2)$$

---

<sup>1</sup>„L“ steht für Licht (*engl.* light).

<sup>2</sup>„int“ steht für Wechselwirkung (*engl.* interaction).

In den folgenden Abschnitten wird nun die Herleitung von Gleichung (3.2) durchgeführt.

### 3.1 Vom Lagrange- zum Hamilton-Operator

Die Licht-Materie Wechselwirkung lässt sich mit Hilfe der LORENTZ-Kraft beschreiben. Die Kraft  $F_L(\mathbf{r}_\alpha, t)$ , die durch das elektromagnetische Feld auf das  $\alpha$ -te geladene Teilchen am Ort  $\mathbf{r}_\alpha$  wirkt, ist

$$F_L = q_\alpha [\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}}_\alpha \times \mathbf{B}], \quad (3.3)$$

wobei  $q_\alpha$  die Ladung des Teilchens,<sup>3</sup>  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_\alpha, t)$  die elektrische Feldstärke,  $\dot{\mathbf{r}}_\alpha$  die Geschwindigkeit des  $\alpha$ -ten Teilchens und  $\mathbf{B}(\mathbf{r}_\alpha, t)$  die magnetische Flussdichte ist.

Im LAGRANGE-Formalismus lässt sich diese Kraft in Form einer potentiellen Energie  $U(\mathbf{r}_\alpha, t)$  ausdrücken:

$$F_L = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_\alpha} + \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial U}{\partial \dot{\mathbf{r}}_\alpha} \right]. \quad (3.4)$$

Des Weiteren soll das elektromagnetische Feld die MAXWELL-Gleichungen erfüllen, das heißt  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  und  $\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$ . Dazu wird ein weiteres Vektorpotential  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_\alpha, t)$  und ein Skalarpotential  $\varphi(\mathbf{r}_\alpha, t)$  eingeführt, sodass  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  und  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \dot{\mathbf{A}}$ , welche die MAXWELL-Gleichungen erfüllen (siehe Anhang A, S. 67). Damit lautet die potentielle Energie für ein geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld:

$$U = q_\alpha [\varphi - \dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \mathbf{A}] \quad (3.5)$$

#### Beweis:

Zeige, dass  $U = q_\alpha [\varphi - \dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \mathbf{A}]$  die LORENTZ-Gleichung (3.3) erfüllt, unter Verwendung von Gleichung (3.4):

$$\begin{aligned} -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_\alpha} &= q_\alpha \nabla [\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \mathbf{A} - \varphi] \\ &= q_\alpha [(\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \nabla) \mathbf{A} + \dot{\mathbf{r}}_\alpha \times (\nabla \times \mathbf{A}) - \nabla \varphi] \end{aligned} \quad (3.6)$$

Unter Verwendung von  $\nabla(\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \mathbf{A}) = (\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \nabla) \mathbf{A} + (\mathbf{A} \cdot \nabla) \dot{\mathbf{r}}_\alpha + \dot{\mathbf{r}}_\alpha \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \mathbf{A} \times (\nabla \times \dot{\mathbf{r}}_\alpha)$ . Wobei die partiellen Ortsableitungen der Geschwindigkeit verschwinden  $(\nabla_i(\dot{r}_j))_\alpha = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{r}_j}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{d}{dt} = 0$  mit  $i, j = 1, 2, 3$ .

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial U}{\partial \dot{\mathbf{r}}_\alpha} \right] = \frac{d}{dt} [-q_\alpha \mathbf{A}] = -q_\alpha \left[ (\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \nabla) \mathbf{A} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] \quad (3.7)$$

<sup>3</sup>Dabei umspannt der Index  $\alpha$  sowohl positive (z. B. Kerne mit Index  $I$ ) und negative Teilchen, wie Elektron mit Index  $i$  und einer Ladung  $q_\alpha = q_i = -e$ .



Mit  $d\mathbf{A}/dt = \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla \mathbf{A} + \partial \mathbf{A} / \partial t$  (totales Differenzial, siehe Anhang B.2).

$$\begin{aligned}
 F_L &= -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_\alpha} + \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial U}{\partial \dot{\mathbf{r}}_\alpha} \right] \\
 &= q_\alpha \left[ (\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \nabla) \mathbf{A} + \dot{\mathbf{r}}_\alpha \times (\nabla \times \mathbf{A}) - \nabla \varphi - (\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \nabla) \mathbf{A} - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] \\
 &= q_\alpha \left[ -\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}}_\alpha \times (\nabla \times \mathbf{A}) \right] \\
 &= q_\alpha [\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}}_\alpha \times \mathbf{B}] \quad \text{q.e.d.}
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Unter Verwendung von  $\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \dot{\mathbf{A}}$  und  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ .

Mit Hilfe der potentiellen Energie  $U$  und der kinetische Energie  $T$  lässt sich nun der LAGRANGE-Operator  $\mathcal{L}$  für das System aufstellen:

$$\mathcal{L} = T - U = \sum_\alpha \frac{1}{2} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 + \sum_\alpha q_\alpha [\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \mathbf{A} - \varphi], \tag{3.9}$$

wobei  $m_\alpha$  die Masse des  $\alpha$ -ten Teilchens ist.

Der HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}$  kann durch LEGENDRE-Transformation bezüglich der Geschwindigkeit aus der LAGRANGE-Gleichung (3.9) bestimmt werden:

$$\mathcal{H} = \sum_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_\alpha} - \mathcal{L} = \sum_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha \mathbf{p}_\alpha - \mathcal{L} \tag{3.10}$$

Mit  $\partial \mathcal{L} / \partial \dot{\mathbf{r}}_\alpha = \mathbf{p}_\alpha = m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha + q_\alpha \mathbf{A}$ ,  $[\dot{\mathbf{r}}_\alpha, m_\alpha] = 0$  und  $[\dot{\mathbf{r}}_\alpha, q_\alpha] = 0$  ist

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \sum_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha [m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha + q_\alpha \mathbf{A}] - \sum_\alpha \frac{1}{2} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 - \sum_\alpha q_\alpha [\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \mathbf{A} - \varphi] \\
 &= \sum_\alpha \frac{1}{2} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 + \sum_\alpha q_\alpha \varphi.
 \end{aligned}$$

Da  $\dot{\mathbf{r}}_\alpha = 1/m_\alpha [\mathbf{p}_\alpha - q_\alpha \mathbf{A}]$  die Verknüpfung von Impuls-Operator  $\mathbf{p}_\alpha$  und Geschwindigkeit  $\dot{\mathbf{r}}_\alpha$  ist, kann der HAMILTON-Operator als Funktion des Impuls-Operators geschrieben werden:

$$\mathcal{H} = \sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} [\mathbf{p}_\alpha - q_\alpha \mathbf{A}]^2 + \sum_\alpha q_\alpha \varphi. \tag{3.11}$$

Der zweite Summand verschwindet durch die Wahl der COULOMB-Eichung ( $\varphi = 0$ ). Dies ist möglich aufgrund der Eichfreiheit.<sup>4</sup>

Bisher wurde aus dem LAGRANGE-Operator der HAMILTON-Operator hergeleitet.

<sup>4</sup>Eichfreiheit erlaubt in der Elektrodynamik die freie Wahl von Skalar- und Vektorpotentialen, die keine Auswirkung auf die messbaren Größen, wie z. B. elektrische Felder, haben.

Gleichung 3.11 zeigt, dass die Feld-Wechselwirkung  $\mathbf{A}$  nicht additiv mit dem ungestörten HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}_0 = \sum_{\alpha} \mathbf{p}_{\alpha}^2 / (2m_{\alpha}) + V$  verknüpft ist. Der Impuls-Operator setzt sich multiplikativ mit dem Feldeinfluss zusammen. Um diese Verbindung zu lösen, wird die sogenannte elektrische Dipolnäherung eingeführt, die eine Trennung des ungestörten HAMILTON-Operators von dem Energiebeitrag des externen Feldes ermöglicht. Diese Näherung wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

## 3.2 Die elektrische Dipolnäherung

Physikalisch bedeutet die elektrische Dipolnäherung, dass die räumliche Änderung des elektromagnetischen Feldes über die gesamte Ausdehnung des Moleküls vernachlässigt werden kann. Das heißt, es wird angenommen, dass alle Teile des Moleküls das selbe elektromagnetische Feld des Lichtes wahrnehmen. Die Dipolnäherung wird auch als lokale Näherung bezeichnet, da die Lichtwechselwirkung über dem kleinen Raum, den das Molekül einnimmt, genähert als konstant betrachtet wird. Daher versagt diese Näherung für ausgedehnte Systeme, wie Metalle, Halbleiter oder große Molekülgruppen, da dort Ladungen und/oder elementare Anregungen viel größere Wege zurücklegen können. In diesen Systemen werden nicht-lokale Wechselwirkungen, wie elektrische Quadrupole benötigt.

In der Dipolnäherung wird das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  als räumlich unabhängig behandelt:  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) \rightarrow \mathbf{A}(t)$ . Betrachtet wird im folgenden die Dipolnäherung für ein Vektorpotential, welches durch eine ebene Welle beschrieben wird. Anschließend wird dieses Potential in einer TAYLOR-Reihe um  $\mathbf{r}_0 = 0$  entwickelt:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) &= \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\alpha} - \omega t)} \\ &= \mathbf{A}_0 e^{-i\omega t} \left[ 1 + i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_0) + \frac{1}{2!} \left( i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_0) \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!} \left( i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_0) \right)^3 + \dots \right] \\ &= \mathbf{A}_0 e^{-i\omega t} \left[ 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\alpha} + \frac{1}{2!} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\alpha})^2 + \frac{1}{3!} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\alpha})^3 + \dots \right]. \end{aligned} \tag{3.12}$$

$\mathbf{A}_0$  ist die Amplitude,  $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$  die Wellenzahl und  $\omega$  die Kreisfrequenz. In der Dipolnäherung wird lediglich der Term nullter Ordnung berücksichtigt. Somit entspricht  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}, t) = \mathbf{A}_0 e^{-i\omega t} \equiv \mathbf{A}(t)$  und ist daher ortsunabhängig. Diese Näherung ist zulässig, wenn  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\alpha} \approx 0$  für alle möglichen Positionen  $\mathbf{r}_{\alpha}$  ist. Der Grenzfall ist also der Punkt des Moleküls, der am weitesten vom Zentrum  $\mathbf{r}_0$  entfernt ist, also  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\max} = 2\pi/\lambda \cdot \mathbf{r}_{\max} \approx 0$ . Diese Näherung ist somit nicht für große Systeme gültig, sowie für Systeme, die mit extrem kurzwelliger Strahlung (z. B. RÖNTGEN- oder



extremer UV-Strahlung) wechselwirken. Die TAYLOR-Entwicklung erster Ordnung berücksichtigt magnetische Dipole und elektrische Quadrupole.

Der HAMILTON-Operator in der Dipolnäherung lautet:<sup>5</sup>

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}]^2. \quad (3.13)$$

Im Folgenden wird eine unitäre Transformation zur weiteren Vereinfachung des HAMILTON-Operators durchgeführt. Betrachtet wird dazu die SCHRÖDINGER-Gleichung in atomaren Einheiten (siehe Anhang C, S. 77) mit dem unitären Operator  $\mathcal{U}$  und der Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  bzw.  $\Psi$ :

$$\mathbb{i} \partial_t \Psi = \mathcal{H} \Psi \quad (3.14)$$

$$\mathbb{i} \partial_t (\mathcal{U} \tilde{\Psi}) = \mathbb{i} \mathcal{U} \partial_t \tilde{\Psi} + \mathbb{i} (\partial_t \mathcal{U}) \tilde{\Psi} = \mathcal{H} (\mathcal{U} \tilde{\Psi}) \quad (3.15)$$

$$\mathbb{i} \partial_t \tilde{\Psi} + \mathbb{i} (\mathcal{U}^{\dagger} \partial_t \mathcal{U}) \tilde{\Psi} = \mathcal{U}^{\dagger} \mathcal{H} \mathcal{U} \tilde{\Psi} \quad (3.16)$$

$$\mathbb{i} \partial_t \tilde{\Psi} = [\mathcal{U}^{\dagger} \mathcal{H} \mathcal{U} - \mathbb{i} \mathcal{U}^{\dagger} \partial_t \mathcal{U}] \tilde{\Psi} \quad (3.17)$$

Hier wurde die Eigenschaft von unitären Operatoren ausgenutzt:  $\mathcal{U}^{\dagger} \mathcal{U} = \mathbb{1}$ . Aus Gleichung (3.17) ergibt sich, dass der HAMILTON-Operator des transformierten Systems  $\tilde{\mathcal{H}}$  folgende Form hat:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{U}^{\dagger} \mathcal{H} \mathcal{U} - \mathbb{i} \mathcal{U}^{\dagger} \partial_t \mathcal{U} \quad (3.18)$$

Sei der Transformationsoperator gegeben als:

$$\mathcal{U} = \exp \left( \frac{\mathbb{i}}{\hbar} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \cdot \mathbf{A} \right) \quad (3.19)$$

Der transformierte HAMILTON-Operator lautet dann:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha} \left[ \frac{1}{2m_{\alpha}} \mathbf{p}_{\alpha}^2 + q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] \quad (3.20)$$

#### Transformationsherleitung am 1-Teilchen-System:

Betrachtet wird die Herleitung von Gleichung (3.20) exemplarisch für ein Elektron ( $q = -e$ ) als 1-Teilchen-System in atomaren Einheiten (siehe Anhang C, S. 77). Damit schreibt sich der HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}$  und der Transformationsoperator  $\mathcal{U}$  aus Gleichung (3.13) und (3.19) wie folgt:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} [\mathbf{p} + \mathbf{A}]^2 = \frac{1}{2} [\mathbf{p}^2 + 2\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A}^2], \quad \mathcal{U} = e^{-\mathbb{i} \mathbf{r} \cdot \mathbf{A}}. \quad (3.21)$$

<sup>5</sup>Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist lediglich der kinetische Energie-Operator aufgelistet.

Begonnen wird mit  $\mathcal{H}\mathcal{U}$  des ersten Terms in Gleichung (3.18) unter Verwendung der Definition des Impulsoperators,  $\mathbf{p} = -i\partial/\partial\mathbf{r}$ :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\mathcal{U} &= \frac{1}{2} [\mathbf{p}^2 + 2\mathbf{p}\mathbf{A} + \mathbf{A}^2] \mathcal{U} \\ &= \frac{1}{2} \left[ -\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{r}^2} - 2i\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\mathbf{A} + \mathbf{A}^2 \right] \mathcal{U}.\end{aligned}\quad (3.22)$$

Gelöst werden die einzelnen Summanden aus Gleichung (3.22) unter Berücksichtigung der Kettenregel(!) und der Besonderheit, dass das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  aufgrund der Dipolnäherung eine rein zeitabhängige Komponente darstellt ( $\mathbf{A} \equiv \mathbf{A}(t)$ ). Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned}-\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{r}^2}\mathcal{U} &= -\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{r}^2}e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}} = -\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \left[ -i\mathbf{A}e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}} + e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \right] \\ &= \mathbf{A}^2e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}} + 2i\mathbf{A}e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}}\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{r}^2}\end{aligned}\quad (3.23)$$

$$\begin{aligned}&= \mathcal{U} \left[ \mathbf{A}^2 + 2i\mathbf{A}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} - \frac{\partial^2}{\partial\mathbf{r}^2} \right] \\ -2i\mathbf{A}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\mathcal{U} &= -2i\mathbf{A}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}} = -2i\mathbf{A} \left[ -i\mathbf{A}e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}} + e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \right] \\ &= -2\mathbf{A}^2e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}} - 2i\mathbf{A}e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\end{aligned}\quad (3.24)$$

$$\begin{aligned}&= \mathcal{U} \left[ -2\mathbf{A}^2 - 2i\mathbf{A}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \right] \\ \mathbf{A}^2\mathcal{U} &= \mathbf{A}^2e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}} = \mathcal{U}\mathbf{A}^2\end{aligned}\quad (3.25)$$

Betrachtet wird  $i\partial_t\mathcal{U}$  aus dem zweiten Term in Gleichung (3.18), bevor alle Terme zusammengeführt werden.

$$i\partial_t\mathcal{U} = i\frac{\partial}{\partial t}e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}} = \mathbf{r}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{A}} = \mathcal{U} \left[ \mathbf{r}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \right] \quad (3.26)$$

Die einzelnen Terme aus den Gleichungen (3.23)-(3.26) werden in Gleichung (3.18) eingesetzt:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{U}^\dagger\mathcal{H}\mathcal{U} - i\mathcal{U}^\dagger\partial_t\mathcal{U} &= \frac{1}{2} \left[ \mathbf{A}^2 + 2i\mathbf{A}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} - \frac{\partial^2}{\partial\mathbf{r}^2} - 2\mathbf{A}^2 - 2i\mathbf{A}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} + \mathbf{A}^2 \right] - \mathbf{r}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \\ &= -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{r}^2} - \mathbf{r}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = \frac{1}{2}\mathbf{p}^2 - \mathbf{r}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}.\end{aligned}\quad (3.27) \quad \text{q.e.d.}$$

Unter Berücksichtigung, dass  $\mathcal{U}^\dagger\mathcal{U} = \mathbb{1}$  und  $q = -e$  ist.



Verglichen wird nun der Ausgangs-HAMILTONIAN (Gl. (3.13)) mit dem transformierten Operator (Gl. (3.20)):

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}]^2 \quad \rightarrow \quad \widetilde{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha} \left[ \frac{1}{2m_{\alpha}} \mathbf{p}_{\alpha}^2 + q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] \quad (3.28)$$

$$= \widetilde{\mathcal{H}}_0 + \widetilde{\mathcal{H}}_{\text{int}}.$$

Es zeigt sich, dass der transformierte Operator störungstheoretisch betrachtet werden kann. Das heißt, er lässt sich durch zwei additive Operatoren beschreiben, wobei einer der ungestörte HAMILTONIAN  $\mathcal{H}_0$  (kinetische Energie im vorliegenden Fallbeispiel) und der andere die Störung in Form des elektrischen Feldeinflusses ist.

Abschließend wird der Wechselwirkungsterm  $\widetilde{\mathcal{H}}_{\text{int}}$  betrachtet und eine letzte Substitution durchgeführt. Da  $\mathbf{E}(t) = -\nabla\varphi - \dot{\mathbf{A}}(t)$  und  $\nabla\varphi = 0$  (COULOMB-Eichung), kann das Vektorpotential durch die elektrische Feldstärke ersetzt werden.

$$\widetilde{\mathcal{H}}_{\text{int}} = -\sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \mathbf{E} = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{E}, \quad (3.29)$$

wobei  $\boldsymbol{\mu} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}$  das Dipolmoment ist. Gleichung 3.29 beschreibt die Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung. Durch die vorangegangenen Näherungen hängt sie lediglich von zwei Größen ab: dem Dipolmoment und der elektrischen Feldstärke. Dabei ist die elektrische Feldstärke, genau wie das Vektorpotential, nicht mehr ortsabhängig, sondern ausschließlich eine Funktion der Zeit, was anschließende Berechnungen weiter vereinfacht.

Mit diesem Abschnitt, konnte der HAMILTON-Operator in zwei additive Terme zerlegt werden, die sich unabhängig voneinander berechnen lassen und anschließend zusammengefügt werden. Im folgenden Abschnitt wird diese Überlegung auf die KOHN-SHAM-Gleichung übertragen und die entsprechenden Formulierungen in der DFT dargelegt.

### 3.3 Übertragung zur Dichtefunktionaltheorie

Gleichung (3.28) kann in analoger Form für die KS-DFT geschrieben werden:

$$\widetilde{\mathcal{H}}_0 + \widetilde{\mathcal{H}}_{\text{int}} \quad \rightarrow \quad \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_{\text{int}} \quad (3.30)$$

$\mathcal{F}_0$  enthält alle Terme, die im Rahmen der zeitunabhängigen KS-DFT besprochen wurden (siehe Kap. 2). Der externe Feldeinfluss wird additiv angefügt und ist nicht länger multiplikativ mit dem kinetischen Operator verknüpft. Dies bietet für die Implementierung den Vorteil, dass alle Terme aus der zeitunabhängigen KS-DFT

genommen werden können. Diese sind bereits in TURBOMOLE [9] implementiert und es bleibt ergänzend die Implementierung des Störterms offen.

Der Störterm aus Gleichung (3.29) lässt sich wie folgt in die KS-DFT übertragen:

$$\widetilde{\mathcal{H}}_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{E} \quad \rightarrow \quad E_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{E}, \quad (3.31)$$

wobei  $E_{\text{int}}$  der Erwartungswert der elektrischen Feldenergie ist. Das Dipolmoment lässt sich in der KS-DFT wie folgt zerlegen:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} = \boldsymbol{\mu}_{\text{el}} + \boldsymbol{\mu}_{\text{nuc}} \quad (3.32)$$

$$= - \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \, d\mathbf{r} + \sum_I Z_I \mathbf{R}_I \quad (3.33)$$

Dabei setzt sich das Dipolmoment aus den Beiträgen der Elektronen und den Beiträgen der Kerne mit der Kernladungszahl  $Z_I$  und den Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_I$  zusammen. Das Elektronen-Dipolmoment kann weiter umgeformt werden:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{el}} = - \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \, d\mathbf{r} \quad (3.34)$$

$$= - \sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} \int f_i \psi_i^{\dagger} \mathbf{r} \psi_i \, d\mathbf{r} \quad (3.35)$$

$$= - \sum_{\mu, \nu=1}^{N_{\text{bf}}} D_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^{\dagger} \mathbf{r} \phi_{\nu} \, d\mathbf{r} \quad (3.36)$$

$$\mu_{\text{el}}^j = \text{Tr} [-\mathbf{D} \cdot \mathbf{M}_j], \quad j = x, y, z \quad (3.37)$$

Dieses Dipolmoment kann ähnlich zum Abschnitt 2.3 durch die Dichtematrix und die Basisfunktionen beschrieben werden. Dabei wird das Integral  $\int \phi_{\mu}^{\dagger} \mathbf{r} \phi_{\nu} \, d\mathbf{r}$  zum Dipolintegral  $\mathbf{M}_j$  zusammengefasst. Die Abkürzung „ $\text{Tr}[\cdot]$ “ steht für die Spur der eingeklammerten Matrix. Der Erwartungswert der elektrischen Feldenergie  $E_{\text{int}}$ , der durch die Elektronen hervorgerufen wird, lautet:

$$E_{\text{int}} = \mathbf{D} \cdot \left( \sum_{j=1}^3 \mathbf{M}^j E^j \right) \quad (3.38)$$

$$= \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}_{\text{int}}. \quad (3.39)$$

Dabei wird das Dipolintegral  $\mathbf{M}_j$  mit der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  zum Feldbeitrag der KS-Matrix  $\mathbf{F}_{\text{int}}$  zusammengefasst. Für die schrittweise Propagation der Dichte wird in jedem Schritt der Wert der elektrischen Feldstärke neu bestimmt. Das Dipolintegral muss lediglich einmal zu Beginn berechnet werden, da die Basisfunktionen  $\phi_{\mu}$  zeitunabhängig sind.

Die Zeitentwicklung wird im folgenden Kapitel quantentheoretisch hergeleitet, auf



---

die Dichtefunktionaltheorie angewandt und abschließend die ausgearbeitete Implementierung erläutert.



# Kapitel 4

## Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

In der RT-TDDFT wird die Änderung der zeitabhängigen Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  durch Lösen der zeitabhängigen KOHN-SHAM (KS) Gleichung direkt verfolgt:

$$\mathrm{i} \frac{\partial \psi_i}{\partial t} = [\mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_{\text{int}}] \psi_i. \quad (4.1)$$

Hierbei sind  $\mathcal{F}_0$  und  $\mathcal{F}_{\text{int}}$  wie in Gleichung 3.2 definiert. Die Grundlage für die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie liefert das Runge-Gross-Theorem [25], das ähnlich dem Hohenberg-Kohn-Theorem [16] beweist, dass die zeitabhängige Elektronendichte eindeutig mit dem externen Potential verknüpft ist.

Die Elektronendichte wird aus der Summe aller  $N_{\text{MO}}$  Molekülorbitale  $\psi_i(\mathbf{r}, t)$  mit der zugehörigen Besetzungszahl  $f_i = 0, 1, 2$  ermittelt. Dies ist analog zu Gleichung (2.12), allerdings sind  $\rho$  und  $\psi_i$  neben ihrer Ortsabhängigkeit ebenso zeitabhängig.

Die Molekülorbitale werden wie in Gleichung 2.3 aus einer Linearkombination von  $N_{\text{bf}}$  Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r})$  gebildet. Dabei sind  $C_{\mu i}(t)$  die Elemente der Orbitalkoeffizientenmatrix  $\mathbf{C}(t)$ , welche nun zeitabhängig ist.

Im folgenden Abschnitt wird mit Hilfe von Gleichung 4.1 der Zeitentwicklungsoperator hergeleitet und in eine Matrizenform überführt. Dadurch wird die allgemeine Zeitentwicklungsgleichung erhalten, welche numerisch mit RT-TDDFT gelöst werden kann. Anschließend wird die in dieser Arbeit durchgeführte Implementierung der einzelnen Bausteine der Zeitentwicklungsgleichung im Detail erläutert. Zuletzt werden Methoden vorgestellt, wie die Dichte von Zeitschritt zu Zeitschritt propagiert werden kann.

## 4.1 Der Zeitentwicklungsoperator

Die Zeitentwicklung von einem Zeitpunkt  $t_0$  nach  $t$  wird in der Quantenmechanik mit Hilfe eines Zeitentwicklungsoperators  $\mathcal{U}(t, t_0)$  beschrieben:

$$\Psi(t) = \mathcal{U}(t, t_0)\Psi(t_0). \quad (4.2)$$

$\Psi$  ist eine beliebige Wellenfunktion.  $\mathcal{U}$  ist unitär und erfüllt folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^\dagger(t, t_0)\mathcal{U}(t, t_0) &= \mathbb{1}, \quad \mathcal{U}(t_0, t_0) = \mathbb{1} \quad \text{und} \\ \mathcal{U}(t, t_0) &= \mathcal{U}(t, t_n)\mathcal{U}(t_n, t_{n-1}) \dots \mathcal{U}(t_2, t_1)\mathcal{U}(t_1, t_0). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die genaue Form des Zeitentwicklungsoperators lässt sich in der Quantenmechanik auf unterschiedliche Arten bestimmen. In dieser Arbeit wird die MAGNUS-Reihe [26] vorgestellt.

Die MAGNUS-Reihe hat für eine numerische Implementierung im Vergleich zu anderen Zeitentwicklungsreihen (z. B. der DYSON-Reihe, siehe Anhang D) einen entscheidenden Vorteil: Der unitäre Charakter bleibt erhalten, wenn die Reihe zu  $i$ -ter Ordnung abgebrochen wird ( $i \ll n$ , mit  $n \rightarrow \infty$ ). Da die vollständige Entwicklung nicht möglich ist, ist es von zentraler Bedeutung, dass der Zeitentwicklungsoperator keine Eigenschaften verliert, wenn er vorzeitig abgebrochen wird.

Im folgenden soll die MAGNUS-Reihe hergeleitet und für konkrete Anwendungsfälle gelöst werden.

Die MAGNUS-Reihe beruht auf der Annahme, dass der Zeitentwicklungsoperator als Exponentialfunktion dargestellt werden kann:

$$\mathcal{U}(t, t_0) = e^{\Omega(t, t_0)} = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Omega^n}{n!}. \quad (4.4)$$

Betrachtet wird zunächst die zeitabhängige KS-Gleichung in atomaren Einheiten (siehe Anhang C, S. 77) mit  $\mathcal{U}$  als Funktion:

$$\partial_t \mathcal{U}(t, t_0) = -i \mathcal{F} \mathcal{U}(t, t_0) \equiv \tilde{\mathcal{F}} \mathcal{U}(t, t_0) \quad (4.5)$$

Nun wird Gleichung (4.4) abgeleitet, um zu sehen, ob sie eine Lösung von Gleichung (4.5) ist:

$$\partial_t \mathcal{U}(t, t_0) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} \text{ad}_{\Omega}^k \Omega' \cdot \mathcal{U} \equiv \frac{e^{\text{ad}_{\Omega}} - \mathbb{1}}{\text{ad}_{\Omega}} \Omega' \cdot \mathcal{U} \quad (4.6)$$

wobei  $\Omega' = \partial_t \Omega$ ,  $\text{ad}_{\Omega} \Omega' = [\Omega, \Omega'] = \Omega \Omega' - \Omega' \Omega$  und  $\text{ad}_{\Omega}^k \Omega' = [\Omega, [\Omega, [\dots [\Omega, \Omega'] \dots]]]$ .



**Beweis:**

Zeige, dass  $\partial_t \mathcal{U}(t, t_0) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} \text{ad}_{\Omega}^k \Omega' \cdot \mathcal{U}$  ist. Betrachtet wird dazu  $\mathcal{Y}(\sigma, t) = \partial_t(e^{\sigma\Omega}) e^{-\sigma\Omega}$ , mit  $\Omega \equiv \Omega(t) \in \mathbb{C}^{n \times n}$ ,  $\sigma, t \in \mathbb{R}$ . Zunächst wird  $\partial_{\sigma} \mathcal{Y}$  gebildet:

$$\begin{aligned} \partial_{\sigma} \mathcal{Y}(\sigma, t) &= \partial_t(e^{\sigma\Omega} \Omega) e^{-\sigma\Omega} - \partial_t(e^{\sigma\Omega}) \Omega e^{-\sigma\Omega} \\ &= (e^{\sigma\Omega} \Omega' + \partial_t(e^{\sigma\Omega}) \Omega) e^{-\sigma\Omega} - \partial_t(e^{\sigma\Omega}) \Omega e^{-\sigma\Omega} \\ &= e^{\sigma\Omega} \Omega' e^{-\sigma\Omega} \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\sigma\Omega)^i}{i!} \cdot \Omega' \cdot \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\sigma\Omega)^j}{j!} \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\text{ad}_{\sigma\Omega})^k \Omega'}{k!} \quad (\text{siehe Tabelle}) \quad (4.8) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sigma^k}{k!} (\text{ad}_{\Omega})^k \Omega' \\ &= e^{\text{ad}_{\sigma\Omega}} \Omega' \end{aligned}$$

Tabelle: Vergleich der ersten Summanden der Gleichungen (4.7) und (4.8)

$i$	$j$	$\sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\sigma\Omega)^i}{i!} \cdot \Omega' \cdot \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\sigma\Omega)^j}{j!}$	$k$	$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\text{ad}_{\sigma\Omega})^k \Omega'}{k!}$
0	0	$\Omega'$	0	$\Omega'$
1	0	$\sigma\Omega\Omega'$	1	$\sigma\Omega\Omega' - \Omega'\sigma\Omega$
0	1	$-\Omega'\sigma\Omega$		
1	1	$-\sigma\Omega\Omega'\sigma\Omega = -\sigma^2\Omega\Omega'\Omega$	2	$\frac{1}{2}[\sigma\Omega, [\sigma\Omega, \Omega']] =$
2	0	$\frac{1}{2}(\sigma\Omega)^2\Omega' = \frac{1}{2}\sigma^2\Omega\Omega\Omega'$		$= \frac{1}{2}[\sigma\Omega, \sigma\Omega\Omega' - \Omega'\sigma\Omega] =$
0	2	$\frac{1}{2}\Omega'(-\sigma\Omega)^2 = \frac{1}{2}\sigma^2\Omega'\Omega\Omega$		$= \frac{1}{2}(\sigma\Omega\sigma\Omega\Omega' - \sigma\Omega\Omega'\sigma\Omega -$
				$\sigma\Omega\Omega'\sigma\Omega + \Omega'\sigma\Omega\sigma\Omega)$
				$= \frac{1}{2}\sigma^2\Omega\Omega\Omega' - \sigma^2\Omega\Omega'\Omega + \frac{1}{2}\sigma^2\Omega'\Omega\Omega$

Betrachtet wird  $\mathcal{Y}(1, t)$ . Dies ist identisch mit dem Integral von  $\partial_{\sigma} \mathcal{Y}$  im Intervall  $[0, 1]$ .

$$\mathcal{Y}(1, t) = \partial_t(e^{\Omega}) e^{-\Omega} \equiv \int_0^1 \partial_{\sigma} \mathcal{Y}(\sigma, t) d\sigma = \int_0^1 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sigma^k}{k!} (\text{ad}_{\Omega})^k \Omega' d\sigma \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sigma^{k+1}}{(k+1) \cdot k!} (\text{ad}_{\Omega})^k \Omega' \Big|_0^1 \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} (\text{ad}_{\Omega})^k \Omega' \end{aligned} \quad (4.10)$$

Wird die linke Seite von Gleichung (4.9) mit (4.10) gleich gesetzt, so wird die zu Beginn geforderte These erhalten:

$$\begin{aligned} \partial_t(e^\Omega) e^{-\Omega} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} (\text{ad}_\Omega)^k \Omega' \Leftrightarrow \partial_t(e^\Omega) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} (\text{ad}_\Omega)^k \Omega' e^\Omega \\ \partial_t(\mathcal{U}) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} (\text{ad}_\Omega)^k \Omega' \mathcal{U} \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Somit lässt sich der KS-Operator als Funktion von  $\Omega$  und  $\Omega'$  schreiben:

$$\tilde{\mathcal{F}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!} \text{ad}_\Omega^k \Omega' \equiv \frac{e^{\text{ad}_\Omega} - \mathbb{1}}{\text{ad}_\Omega} \Omega' \quad (4.11)$$

Gleichung 4.11 wird nach  $\Omega'$  umstellt, da das Ziel dieser Herleitung die Bestimmung des Zeitentwicklungsoperator  $\mathcal{U} = e^\Omega$  als Funktion von bekannten Größen (wie dem KS-Operator) ist:

$$\Omega' = \frac{\text{ad}_\Omega}{e^{\text{ad}_\Omega} - \mathbb{1}} \tilde{\mathcal{F}} \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \frac{B_k}{k!} \text{ad}_\Omega^k \tilde{\mathcal{F}}. \quad (4.12)$$

Dabei stellt  $B_k$  die Bernoulli-Zahlen dar ( $B_k = 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{6}, \dots$ ). Die ersten Terme der  $\Omega'$ -Reihe sind:

$$\Omega' = \tilde{\mathcal{F}} - \frac{1}{2}[\Omega, \tilde{\mathcal{F}}] + \frac{1}{12}[\Omega, [\Omega, \tilde{\mathcal{F}}]] + \sum_{k=3}^{\infty} \frac{B_k}{k!} \text{ad}_\Omega^k \tilde{\mathcal{F}} \quad (4.13)$$

Jedoch wird nicht  $\Omega'(\tilde{\mathcal{F}}, \Omega)$  gesucht, sondern  $\Omega(\tilde{\mathcal{F}})$ . Dazu muss zum einen  $\Omega'$  über der Zeit integriert und zum anderen die Abhängigkeit von  $\Omega$  mit sich selbst eliminiert werden. Letzteres lässt sich mit einem iterativen Verfahren lösen, wobei  $\Omega = \sum_{k=1}^{\infty} \Omega_k$  gilt.

$$\Omega = \int_0^t dt' \left( \tilde{\mathcal{F}} - \frac{1}{2}[\Omega, \tilde{\mathcal{F}}] + \frac{1}{12}[\Omega, [\Omega, \tilde{\mathcal{F}}]] + \sum_{k=3}^{\infty} \frac{B_k}{k!} \text{ad}_\Omega^k \tilde{\mathcal{F}} \right) \quad (4.14)$$

Für diese Arbeit wurden die ersten beiden Terme verwendet ( $\mathcal{U} = e^{\Omega_1}$  und  $\mathcal{U} = e^{\Omega_1 + \Omega_2}$ ). Terme höherer Ordnung finden sich in der Veröffentlichung von S. Blanes et al. [27] und D. Prato und P. W. Lamberti [28].



$$\Omega_1 = \int_0^t dt_1 \tilde{\mathcal{F}}(t_1) \equiv \int_0^t dt_1 \tilde{\mathcal{F}}_1 \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= -\frac{1}{2} \int_0^t dt_2 [\Omega_1, \tilde{\mathcal{F}}_2] = -\frac{1}{2} \int_0^t dt_2 \left[ \int_0^{t_2} dt_1 \tilde{\mathcal{F}}_1, \tilde{\mathcal{F}}_2 \right] \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\tilde{\mathcal{F}}_1, \tilde{\mathcal{F}}_2] \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.16)$$

Dabei ist  $\tilde{\mathcal{F}} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{F}$ .

Da die Integrale nicht analytisch gelöst werden können, wird im folgenden Abschnitt erläutert, wie sich die Integrale numerisch lösen lassen.

#### 4.1.1 Numerische Integration der Magnus-Exponenten

In dieser Arbeit wird die numerische Integration mit Hilfe der GAUSS-LEGENDRE (GL) Quadratur durchgeführt. Für die Integration von  $\Omega_2$  wurde der Formalismus von A. Iserles und S. P. Nørsett [29] verwendet, der die GL-Quadratur für Mehrfach-Integrale verallgemeinert. Die Integration erfolgt mittels folgender Formeln und den dazugehörigen Stützstellen  $t_i$  und  $t_j$  und den Wichtungsfaktoren  $w_i$  und  $w_{ij}$ , die in Tabelle 4.1 für  $n = 1, 2$  Stützstellen gelistet sind. Weiterführende Informationen zur numerischen Integration finden sich im Anhang B.3.

$$\int_t^{t+\Delta t} \mathcal{F}(t') dt' \approx \sum_{i=1}^n w_i \cdot \mathcal{F}(t_i) \quad (4.17)$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t'} [\mathcal{F}(t''), \mathcal{F}(t')] dt'' dt' \approx \sum_{i,j=1}^n w_{ij} \cdot [\mathcal{F}(t_i), \mathcal{F}(t_j)] \quad (4.18)$$

Die Wichtungsfaktoren ergeben sich durch Integration der LAGRANGE-Polynome  $l_i$  und  $l_j$  an den jeweiligen Stützstellen  $t_i$  und  $t_j$ :

$$l_i(t) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{t - t_j}{t_i - t_j}, \quad w_i = \int_t^{t+\Delta t} l_i(t') dt', \quad w_{ij} = \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t'} l_i(t'') \cdot l_j(t') dt'' dt' \quad (4.19)$$

Tabelle 4.1: Stützstellen und Wichtungsfaktoren für die Integration der Gleichungen (4.17)-(4.18) für  $n = 1, 2$  Stützpunkte

$n = 1$	$t_i$	$t_j$	$w_i$	$w_{ij}$
$i = 1, j = 1$	$t + \frac{\Delta t}{2}$	$t + \frac{\Delta t}{2}$	$\Delta t$	$\frac{\Delta t^2}{2}$
$n = 2$	$t_i$	$t_j$	$w_i$	$w_{ij}$
$i = 1, j = 1$	$t + \frac{3-\sqrt{3}}{6}\Delta t$	$t + \frac{3-\sqrt{3}}{6}\Delta t$	$\frac{\Delta t}{2}$	$\frac{\Delta t^2}{8}$
$i = 1, j = 2$	$t + \frac{3-\sqrt{3}}{6}\Delta t$	$t + \frac{3+\sqrt{3}}{6}\Delta t$	$\frac{\Delta t}{2}$	$\left(\frac{1}{8} + \frac{\sqrt{3}}{12}\right)\Delta t^2$
$i = 2, j = 1$	$t + \frac{3+\sqrt{3}}{6}\Delta t$	$t + \frac{3-\sqrt{3}}{6}\Delta t$	$\frac{\Delta t}{2}$	$\left(\frac{1}{8} - \frac{\sqrt{3}}{12}\right)\Delta t^2$
$i = 2, j = 2$	$t + \frac{3+\sqrt{3}}{6}\Delta t$	$t + \frac{3+\sqrt{3}}{6}\Delta t$	$\frac{\Delta t}{2}$	$\frac{\Delta t^2}{8}$

Zu integrieren sind nun die MAGNUS-Exponenten  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  im Intervall  $[t, t+\Delta t]$ . Für  $\Omega_1$  ergibt sich:

$$n = 1 : \quad \Omega_1 \approx -\frac{i}{\hbar} \cdot \Delta t \cdot \mathcal{F} \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (4.20)$$

$$n = 2 : \quad \approx -\frac{i}{\hbar} \cdot \frac{\Delta t}{2} \left\{ \mathcal{F} \left( t + \frac{3-\sqrt{3}}{6}\Delta t \right) + \mathcal{F} \left( t + \frac{3+\sqrt{3}}{6}\Delta t \right) \right\} \quad (4.21)$$

Für  $\Omega_2$  ergibt sich unter Berücksichtigung, dass  $[\mathcal{F}(t_i), \mathcal{F}(t_j)]$  für  $i = j$  verschwindet, sowie  $[\mathcal{F}(t_i), \mathcal{F}(t_j)] = -[\mathcal{F}(t_j), \mathcal{F}(t_i)]$ :

$$n = 1 : \quad \Omega_2 \approx \frac{1}{2\hbar^2} w_{11} [\mathcal{F}(t_1), \mathcal{F}(t_1)] = 0 \quad (4.22)$$

$$n = 2 : \quad \approx \frac{1}{2\hbar^2} \{ w_{11} [\mathcal{F}(t_1), \mathcal{F}(t_1)] + w_{12} [\mathcal{F}(t_1), \mathcal{F}(t_2)] + w_{21} [\mathcal{F}(t_2), \mathcal{F}(t_1)] + w_{22} [\mathcal{F}(t_2), \mathcal{F}(t_2)] \} \quad (4.23)$$

$$= \frac{\Delta t^2}{2\hbar^2} \left\{ \left( \frac{1}{8} + \frac{\sqrt{3}}{12} \right) [\mathcal{F}(t_1), \mathcal{F}(t_2)] + \left( \frac{1}{8} - \frac{\sqrt{3}}{12} \right) [\mathcal{F}(t_2), \mathcal{F}(t_1)] \right\} \\ = \frac{\sqrt{3}\Delta t^2}{12\hbar^2} \left[ \mathcal{F} \left( t + \frac{3-\sqrt{3}}{6}\Delta t \right), \mathcal{F} \left( t + \frac{3+\sqrt{3}}{6}\Delta t \right) \right] \quad (4.24)$$

Nähere Informationen zur numerischen Integration finden sich im Anhang B.3.

#### 4.1.2 Magnus zweiter und vierter Ordnung

In der Literatur [1, 10–13] wird üblicher Weise von MAGNUS zweiter und vierter Ordnung gesprochen. Die Bezeichnungen haben folgende Bewandtnis: Eine Näherung der Ordnung  $2n$  zum vollständigen MAGNUS-Operator wird durch das Abschneiden der Reihe zur  $n$ -ten Ordnung und der Näherung der Integrale mittels Quadraturformel

nter Ordnung erreicht.

$$\text{MAGNUS 2. Ord.: } \mathcal{U}(t + \Delta t, t) = e^{\Omega_1} = e^{-\frac{i}{\hbar} \cdot \Delta t \cdot \mathcal{F}(t + \frac{\Delta t}{2})} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \text{MAGNUS 4. Ord.: } \mathcal{U}(t + \Delta t, t) &= e^{\Omega_1 + \Omega_2} = e^{\Omega_1} \cdot e^{\frac{\sqrt{3}\Delta t^2}{12\hbar^2} [\mathcal{F}(t_1), \mathcal{F}(t_2)]}, \\ t_{1/2} &= t + \frac{3\pm\sqrt{3}}{6} \Delta t \end{aligned} \quad (4.26)$$

## 4.2 Zeitentwicklung in der Dichtefunktionaltheorie

Die Beschreibung in Matrizenschreibweise soll nachfolgend gezeigt und die allgemeine Zeitentwicklungsgleichung der DFT aus vorangegangenen Formeln erhalten werden.

In der Quantentheorie erfolgt die Zeitentwicklung einer Wellenfunktion wie in Gleichung 4.2 beschrieben. Analog lässt sich die adjungierte Wellenfunktion aufstellen:

$$\Psi(t) = \mathcal{U}(t, 0) \Psi(0) \quad \rightarrow \quad \Psi^\dagger(t) = \Psi^\dagger(0) \mathcal{U}^\dagger(t, 0) \quad (4.27)$$

In der DFT entspricht die Wellenfunktion näherungsweise der Summe über alle besetzten Molekülorbitale  $\psi_i$ . Durch Multiplikation von  $\Psi(t)$  mit  $\Psi^\dagger(t)$  und unter Verwendung der besetzten Molekülorbitale wird folgender Zusammenhang erhalten:

$$\Psi(t) \Psi^\dagger(t) = \mathcal{U}(t, 0) \Psi(0) \Psi^\dagger(0) \mathcal{U}^\dagger(t, 0) \quad (4.28)$$

$$\sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} \psi_i(t) f_i \psi_i^\dagger(t) = \mathcal{U}(t, 0) \sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} \psi_i(0) f_i \psi_i^\dagger(0) \mathcal{U}^\dagger(t, 0). \quad (4.29)$$

Dabei ist  $f_i$  die Besetzungszahl des jeweiligen Molekülorbitals. Nun werden die Molekülorbitale als Funktion der Dichtematrix  $\mathbf{D}$  und der Basisfunktionen  $\phi_\mu$  und  $\phi_\nu$  geschrieben. Dies ist analog zum Kapitel 2, Abschnitt 2.3.

$$\sum_{i=1}^{N_{\text{bf}}} D_{\mu\nu}(t) \phi_\mu \phi_\nu^\dagger = \mathcal{U}(t, 0) \sum_{i=1}^{N_{\text{bf}}} D_{\mu\nu}(t) \phi_\mu \phi_\nu^\dagger \mathcal{U}^\dagger(t, 0) \quad (4.30)$$

Im nächsten Schritt wird die gesamte Gleichung von links mit  $\phi_\mu^\dagger \phi_\nu$  multipliziert. Dabei wird die Eigenschaft orthonormaler Basisfunktionen:  $\phi_\mu^\dagger \phi_\mu = \mathbb{1}$  ausgenutzt.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hier wird die Bedeutung der orthonormalen Basis für die Zeitentwicklung deutlich. Würde die Transformation in eine orthonormale Basis nicht durchgeführt, so müssten an vielen Stellen neben der Dichte- und der KS-Matrix, auch die Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$  bestimmt werden. Durch die Transformation ist  $\mathbf{S}$  eine Einheitsmatrix  $\mathbb{1}$ .



Außerdem wird berücksichtigt, dass sie mit dem Zeitentwicklungsoperator vertauschen, da sie zeitunabhängig sind ( $\phi_\mu \mathcal{U}(t, 0) = \mathcal{U}(t, 0) \phi_\mu$ ):

$$\sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} D_{\mu\nu}(t) = \phi_\mu^\dagger \mathcal{U}(t, 0) \phi_\nu \sum_{i=1}^{N_{\text{MO}}} D_{\mu\nu}(t) \phi_\mu \mathcal{U}^\dagger(t, 0) \phi_\nu^\dagger \quad (4.31)$$

Nun wird die Funktion  $\phi_\mu^\dagger \mathcal{U}(t, 0) \phi_\nu$  für MAGNUS zweiter Ordnung<sup>2</sup> genauer betrachtet:

$$\phi_\mu^\dagger \mathcal{U}(t, 0) \phi_\nu = \phi_\mu^\dagger e^{-it\mathcal{F}(t/2)} \phi_\nu \quad (4.32)$$

$$= e^{-it\phi_\mu^\dagger \mathcal{F}(t/2) \phi_\nu} \quad (4.33)$$

Wird die gesamte Gleichung (4.31) über den Ort integriert, um eine Matrizen-schreibweise zu erhalten, wie bereits in Kapitel 2, Abschnitt 2.2 gezeigt, ergibt sich für Gleichung (4.32) Folgendes:

$$\int d\mathbf{r} \phi_\mu(\mathbf{r})^\dagger \mathcal{U}(t, 0) \phi_\nu(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} e^{-it\phi_\mu^\dagger \mathcal{F}(t/2) \phi_\nu} d\mathbf{r} \quad (4.34)$$

$$= e^{-it \int \phi_\mu^\dagger \mathcal{F}(t/2) \phi_\nu d\mathbf{r}} \quad (4.35)$$

$$U_{\mu\nu}(t, 0) = e^{-itF_{\mu\nu}(\frac{t}{2})} \quad (4.36)$$

$$\mathbf{U}(t, 0) = e^{-it\mathbf{F}(\frac{t}{2})} \quad (4.37)$$

Hierbei wurde das Integral zur KS-Matrix  $\mathbf{F}$  zusammengefasst. Damit lässt sich Gleichung (4.31) als Matrizengleichung schreiben und die allgemeine Zeitentwicklungsgleichung für die DFT wird erhalten:

$$\mathbf{D}(t) = \mathbf{U}(t, 0) \mathbf{D}(0) \mathbf{U}^\dagger(t, 0). \quad (4.38)$$

Analog lässt sich diese Herleitung auch für den Zeitentwicklungsoperator MAGNUS vierter Ordnung durchführen.

---

<sup>2</sup>Diese Betrachtung kann analog für MAGNUS vierter Ordnung durchgeführt werden. Die Verwendung des MAGNUS zweiter Ordnung dient der Veranschaulichung und Übersichtlichkeit.

## 4.3 Implementierung des Zeitentwicklungsoperators

Der Zeitentwicklungsoperator ist je nach verwendeter Ordnung der MAGNUS-Entwicklung unterschiedlich komplex:

$$\text{2. Ordnung: } \mathbf{U}^{(2)}(t + \Delta t, t) = e^{-i \cdot \Delta t \cdot \mathbf{F}(t + \frac{\Delta t}{2})} \quad (4.39)$$

$$\text{4. Ordnung: } \mathbf{U}^{(4)}(t + \Delta t, t) = \mathbf{U}^{(2)} + e^{\frac{\sqrt{3}\Delta t^2}{12} \left[ \mathbf{F}(t + \frac{3-\sqrt{3}}{6}\Delta t), \mathbf{F}(t + \frac{3+\sqrt{3}}{6}\Delta t) \right]} \quad (4.40)$$

⋮

In jedem Fall ist der Zeitentwicklungsoperator jedoch eine Funktion der KS-Matrix. Diese wird in die orthonormale Basis überführt, wie in Anhang E beschrieben.

Der Exponent der KS-Matrix wird in der vorliegenden Arbeit mittels Diagonalisierung ermittelt. Die Diagonalisierung wurde gewählt, um die Berechnung des Exponenten analytisch exakt zu behandeln und damit numerische Fehler zu reduzieren. Des Weiteren skaliert die Diagonalisierung mit  $\mathcal{O}(N^3)$ . Dies ist effizienter als eine Serienentwicklung mit Matixmultiplikationen (typischerweise bis zum 10. Grad)<sup>3</sup> [3, 12], die zur Näherung der Exponentialfunktion verwendet wird. Typische Vertreter für Reihenentwicklungen sind beispielsweise die BAKER-CAMPBELL-HAUSDORFF-Formel oder die TAYLOR-Reihe. Ein Kritikpunkt an der Diagonalisierung ist die mäßige Parallelisierung dieser Routinen [3]. Diese hat sich allerdings besonders in den letzten Jahren verbessert [30–33].

Für die Diagonalisierung wurde die Bibliothek LAPACK<sup>4</sup> [34] verwendet, da sie besonders recheneffiziente Methoden für große Matrizen zur Verfügung stellt. Da die KS-Matrix im vorliegenden Fall eine reelle, symmetrische Matrix ist, sind auch die Eigenwerte  $\lambda$  und -vektoren  $\mathbf{V}$  reell. Die entsprechende Routine DSYEVD berechnet die Eigenwerte und -vektoren für symmetrische Matrizen unter Zuhilfenahme des Divide-and-Conquer-Algorithmus.

$$\mathbf{F} = \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{V}^{-1} \quad (4.41)$$

Die Eigenwerte bilden hier die Diagonalmatrix  $\boldsymbol{\lambda}$  und die zugehörigen Eigenvektoren die entsprechende Transformationsmatrix  $\mathbf{V}$ .

<sup>3</sup>Dabei skaliert jeder Grad mit  $\mathcal{O}(N^3)$ .

<sup>4</sup>LAPACK (*engl.* Linear Algebra Package) ist eine Standard-Programmbibliothek, die Algorithmen der numerischen linearen Algebra enthält. Sie ist in FORTRAN90 geschrieben und umfasst Routinen zur Lösung linearer Gleichungssysteme, von Eigenwertproblemen etc.



$$\lambda = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{N_{\text{bf}}}), \quad (4.42)$$

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_{N_{\text{bf}}} \end{pmatrix}_1 & \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_{N_{\text{bf}}} \end{pmatrix}_2 & \dots & \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_{N_{\text{bf}}} \end{pmatrix}_{N_{\text{bf}}} \end{bmatrix}, \quad (4.43)$$

wobei  $N_{\text{bf}}$  die Anzahl der Basisfunktionen ist. Für symmetrische, reelle Ausgangsmatrizen können die Eigenvektoren so gewählt werden, dass diese eine orthonormale Basis bilden und somit  $\mathbf{V}^{-1} \equiv \mathbf{V}^T$  gilt. Diese Eigenschaft kann auch für die KS-Matrix genutzt werden. Daraus folgt für die Berechnung, dass nicht die Inverse der Eigenvektor-Matrix für die Rücktransformation gebildet werden muss, sondern lediglich die Transponierte, was sich deutlich effizienter berechnen lässt. Gleichung (4.39) kann somit wie folgt geschrieben werden:

$$\mathbf{U}^{(2)}(t + \Delta t, t) = \mathbf{V} \cdot e^{-i \cdot \Delta t \cdot \lambda} \cdot \mathbf{V}^T = \mathbf{V} \cdot \mathbf{z} \cdot \mathbf{V}^T = \mathbf{V} \sqrt{\mathbf{z}} (\mathbf{V} \sqrt{\mathbf{z}})^T = \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T \quad (4.44)$$

$\sqrt{\mathbf{z}}$  ist eine Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen  $\sqrt{z_i}$ :

$$\sqrt{z_i} = \sqrt{e^{-i \Delta t \lambda_i}} = e^{-i \frac{\Delta t}{2} \lambda_i} = \cos\left(\frac{\Delta t}{2} \lambda_i\right) - i \sin\left(\frac{\Delta t}{2} \lambda_i\right) \quad (4.45)$$

Da  $\sqrt{\mathbf{z}} \equiv \sqrt{\mathbf{z}}^T$  wird die Berechnung symmetrisch (es muss lediglich  $\mathbf{A}$  mit seiner Transponierten multipliziert werden). Das Ergebnis ist eine perfekt symmetrische Matrix,<sup>5</sup> was zu einer numerischen Stabilisierung der Berechnungen führt. Für die Berechnung wurde die LAPACK-Routine [34] ZSYRK verwendet. Würde  $\mathbf{z}$  nicht zerlegt werden, handelt es sich bei der abschließenden Matrix-Matrix-Multiplikation<sup>6</sup> um zwei unterschiedliche, allgemeine Matrizen, die mit der Routine ZGEMM berechnet werden müssten. Die Berechnung allgemeiner Matrizen ist etwa doppelt so langsam, wie die hier vorgestellte Implementierung [35, 36].

Im Folgenden wird die Berechnung des zusätzlichen Terms für die MAGNUS-Entwicklung vierter Ordnung (siehe Gl. (4.40)) betrachtet:

$$e^{\frac{\sqrt{3} \Delta t^2}{12} [\mathbf{F}(t_1), \mathbf{F}(t_2)]}, \quad t_{1/2} = t + \frac{3 \mp \sqrt{3}}{6} \Delta t \quad (4.46)$$

<sup>5</sup>Das Wort „perfekt“ bezieht sich hier auf eine symmetrische Matrix, deren Symmetrieeigenschaften frei von numerischen Fehlern ist.

<sup>6</sup>Zunächst würde das Produkt aus einer der Eigenvektormatrizen mit dem Eigenwert erfolgen (z. B.  $\mathbf{V} \mathbf{z} = \mathbf{B}$ ). Als abschließende Matrix-Matrix-Multiplikation bleibt  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{V}^T$



Der Kommutator einer symmetrischen Matrix ist eine schief-symmetrisch Matrix:

$$[\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2] = \mathbf{F}_1\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_2\mathbf{F}_1 = \mathbf{F}_1\mathbf{F}_2 - (\mathbf{F}_1\mathbf{F}_2)^T = \mathbf{C} - \mathbf{C}^T = (c_{ij}) - (c_{ji}), \quad (4.47)$$

$$\text{mit } \mathbf{F}_2\mathbf{F}_1 = \mathbf{F}_2^T\mathbf{F}_1^T = (\mathbf{F}_1\mathbf{F}_2)^T \text{ und } \mathbf{F}_k \equiv \mathbf{F}(t_k). \quad (4.48)$$

Für die Diagonalisierung wurde LAPACK [34] verwendet. LAPACK besitzt jedoch keine effiziente Routinen zur Diagonalisierung von schief-symmetrischen Matrizen. Die schief-symmetrische Matrix lässt sich allerdings durch Multiplikation mit  $\mathbf{i}$  in eine HERMITESche Matrix umwandeln, die durch LAPACK effizient mittels ZHEEVD diagonalisiert werden kann. Dieses Eigensystem hat komplexe Eigenvektoren und reelle Eigenwerte. Um die Eigenwerte für die schief-symmetrische Matrix zu erhalten, müssen diese wiederum mit  $-\mathbf{i}$  multipliziert werden. Die Eigenvektoren von HERMITESchen und schief-symmetrischen Matrizen spannen wieder einen orthonormalen Raum auf. Daher gilt für die komplexe Eigenvektor-Matrix  $\mathbf{V}^{-1} \equiv \mathbf{V}^\dagger$ . Somit kann Gleichung (4.46) wie folgt geschrieben werden:

$$\mathbf{V} e^{-\mathbf{i} \frac{\sqrt{3}\Delta t^2}{12} \lambda} \mathbf{V}^\dagger = \mathbf{V} \mathbf{Z} \mathbf{V}^\dagger \quad (4.49)$$

$$z_i = e^{-\mathbf{i} \frac{\sqrt{3}\Delta t^2}{12} \lambda_i} = \cos\left(\frac{\sqrt{3}\Delta t^2}{12} \lambda_i\right) + \mathbf{i} \sin\left(-\frac{\sqrt{3}\Delta t^2}{12} \lambda_i\right) \quad (4.50)$$

Allerdings ist in diesem Fall  $\sqrt{\mathbf{z}} \neq \sqrt{\mathbf{z}}^\dagger$ , weshalb hier keine Vereinfachung der Form  $\mathbf{A}\mathbf{A}^\dagger$ , wie in Gleichung (4.44), möglich ist.

Dieser Abschnitt diente der detaillierten Veranschaulichung der Implementierung des Zeitentwicklungsoperators. In dieser Arbeit wurde besonderer Wert auf eine effiziente und symmetrische Implementierung gelegt, um zum einen numerische Fehler so klein wie möglich zu halten und zum anderen den Rechenaufwand so gering wie möglich zu gestalten. Dafür wurden Matrizen intelligent zerlegt und zahlreiche Eigenschaften von symmetrischen, HERMITESchen und schiefsymmetrischen Matrizen ausgenutzt.

## 4.4 Implementierung der Zeitentwicklung

Mit der in Abschnitt 4.2 hergeleiteten allgemeinen Zeitentwicklungsgleichung (4.38) lässt sich die Dichte von einem Startpunkt zu einem beliebigen Zeitpunkt in der Zukunft entwickeln. Wie diese Zeitentwicklung durchgeführt werden kann, welche Methodik in der Literatur verwendet wurde und welche Methodik in dieser Arbeit genutzt wird, wird in diesem Abschnitt geklärt.

Es werden nun zwei Schritte in der Zeitentwicklung betrachtet:

$$\mathbf{D}(\Delta t) = \mathbf{U}(\Delta t, 0) \mathbf{D}(0) \mathbf{U}^\dagger(\Delta t, 0) \quad (4.51)$$

$$\mathbf{D}(2\Delta t) = \mathbf{U}(2\Delta t, \Delta t) \mathbf{U}(\Delta t, 0) \mathbf{D}(0) \mathbf{U}^\dagger(\Delta t, 0) \mathbf{U}^\dagger(2\Delta t, \Delta t). \quad (4.52)$$

In der Literatur [3, 11–14, 37–41] wird in jedem Schritt ein neuer Wert für die Dichte-Matrix  $\mathbf{D}$  gefunden, gespeichert und für den nächsten Schritt verwendet. Daher wird Gleichung (4.52) wie folgt zusammengefasst:

$$\mathbf{D}(2\Delta t) = \mathbf{U}(2\Delta t, \Delta t) \mathbf{D}(\Delta t) \mathbf{U}^\dagger(2\Delta t, \Delta t). \quad (4.53)$$

Alternativ kann der Zeitentwicklungsoperator zusammengefasst werden:

$$\mathbf{D}(2\Delta t) = \mathbf{U}(2\Delta t, 0) \mathbf{D}(0) \mathbf{U}^\dagger(2\Delta t, 0), \quad (4.54)$$

wobei  $\mathbf{U}(2\Delta t, 0) = \mathbf{U}(2\Delta t, \Delta t) \cdot \mathbf{U}(\Delta t, 0)$ . Damit kann über die gesamte Zeitentwicklung der erste Wert der Dichte-Matrix  $\mathbf{D}(0)$  verwendet werden. Außerdem lassen sich die Matrix-Produkte von  $\mathbf{U}$  aufgrund ihrer Symmetrie<sup>7</sup> sehr effizient berechnen.

Ein wichtiger Punkt in der Zeitentwicklung ist die Unitärität des Zeitentwicklungsoperators  $\mathcal{U} \cdot \mathcal{U}^\dagger = \mathbb{1}$ . Wird diese Eigenschaft verletzt, so verliert die Dichtematrix ihren idempotenten Charakter ( $\mathbf{D} \cdot \mathbf{D} = \mathbf{D}$  und  $\text{Tr}[\mathbf{D}] = N_{\text{el}}$ ). Dies wirkt sich wiederum auf die Energie des Systems aus: Die Systemenergie verändert sich, ohne, dass von außen Energie abgezogen oder aufgenommen wurde. Daher ist es besonders wichtig die Unitärität des Zeitentwicklungsoperators dauerhaft für alle Zeitschritte zu gewährleisten. In der vorliegenden Arbeit kann die Unitärität des Gesamtzeitentwicklungsoperators  $\mathcal{U}(t + \Delta t, 0)$  jederzeit geprüft und mittels CHOLSKY-Zerlegung gewährleistet werden (siehe Abschnitt 4.4.1). In der Literatur [3, 11–14, 37–41] kann lediglich der Zeitentwicklungsoperator des entsprechenden Zeitschritts  $\mathcal{U}(t + \Delta t, t)$  überprüft werden. Dieser ist bis zur 15/16-ten Signifikanzstelle unitär und numerische Fehler zeichnen sich kaum ab. Eine weitere Größe, die geprüft werden kann, ist die Idempotenz der Dichtematrix. Ist die Dichtematrix nicht mehr idempotent, kann davon ausgegangen werden, dass der Gesamtzeitentwicklungsoperator seinen unitären Charakter verloren hat. Die Unitärität des Gesamtzeitentwicklungsoperators lässt sich dann jedoch nicht wieder herstellen, da dieser in der Literatur [3, 11–14, 37–41] nicht gespeichert wird.

<sup>7</sup>Gilt nur für MAGNUS zweiter Ordnung. Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, ist der Exponent einer symmetrischen Matrix wieder eine symmetrische Matrix (Kongruenz).



### 4.4.1 Gewährleistung der Unitarität

Der Zeitentwicklungsoperator wird in jedem Schritt mit einem neuen Zeitentwicklungsoperator für den entsprechenden Zeitschritt multipliziert:

$$\mathbf{U}(t + \Delta t, 0) = \mathbf{U}(t + \Delta t, t) \cdot \mathbf{U}(t, 0) \quad (4.55)$$

Dabei muss für den Gesamtzeitentwicklungsoperator  $\mathbf{U}(t + \Delta t, 0)$  und jeden Zeitschritt-Operator  $\mathbf{U}(t + \Delta t, t)$  gelten, dass  $\mathbf{U} \cdot \mathbf{U}^\dagger = \mathbb{1}$ . Durch numerische Fehler kann es jedoch dazu kommen, dass der unitäre Charakter nicht mehr ausreichend gegeben ist (nach entsprechenden Kriterien). Zum Beispiel könnte ein Kriterium sein, dass  $\mathbf{U} \cdot \mathbf{U}^\dagger$  auf der Diagonale maximal  $\pm 10^{-7}$  von 1 und sonst  $\pm 10^{-7}$  von 0 abweichen darf.<sup>8</sup> Ist das gewählte Kriterium nicht erfüllt, müssen Maßnahmen getroffen werden, um den unitären Charakter des Zeitentwicklungsoperators wieder zu erhöhen. In dieser Arbeit wurde für diesen Zweck die Cholesky-Zerlegung verwendet:

$$\mathbf{U}_{\text{alt}}^\dagger \mathbf{U}_{\text{alt}} = \mathbf{L}^\dagger \mathbf{L} \approx \mathbb{1}, \quad \mathbf{U}_{\text{neu}} = \mathbf{U}_{\text{alt}} \mathbf{L}^{-1} \quad (4.56)$$

**Beweis:**

Um zu zeigen, dass obige Behauptung (4.56) dazu führt, dass die resultierende Matrix  $\mathbf{U}_{\text{neu}}$  unitär ist, wird sie in  $\mathbf{U}_{\text{neu}}^\dagger \mathbf{U}_{\text{neu}}$  eingesetzt:

$$\mathbf{U}_{\text{neu}}^\dagger \mathbf{U}_{\text{neu}} = (\mathbf{U}_{\text{alt}} \mathbf{L}^{-1})^\dagger \mathbf{U}_{\text{alt}} \mathbf{L}^{-1} \quad (4.57)$$

$$= (\mathbf{L}^{-1})^\dagger \mathbf{U}_{\text{alt}}^\dagger \mathbf{U}_{\text{alt}} \mathbf{L}^{-1} \quad (4.58)$$

$$= (\mathbf{L}^{-1})^\dagger \mathbf{L}^\dagger \mathbf{L} \mathbf{L}^{-1} = (\mathbf{L}^\dagger)^{-1} \mathbf{L}^\dagger \mathbf{L} \mathbf{L}^{-1} \equiv \mathbb{1} \quad (4.59)$$

Hierbei wurde zunächst ausgeklammert  $((\mathbf{AB})^\dagger = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}^\dagger)$ . Anschließend wird ersichtlich, dass der mittlere Term  $\mathbf{U}_{\text{alt}}^\dagger \mathbf{U}_{\text{alt}}$  durch  $\mathbf{L}^\dagger \mathbf{L}$  ersetzt werden kann. Zuletzt wird  $(\mathbf{L}^{-1})^\dagger = (\mathbf{L}^\dagger)^{-1}$  angewandt, sowie  $\mathbf{L}^\dagger$  und  $\mathbf{L}$  jeweils mit ihrer Inversen multipliziert, was per Definition exakt die Einheitsmatrix  $\mathbb{1}$  ist.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass die Idempotenz der Dichtematrix automatisch erhalten bleibt.

### 4.4.2 Zerlegung der Dichtematrix

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass es aus numerischer Sicht stabiler und effizienter ist, anstelle der Dichtematrix die Orbitalkoeffizienten  $\mathbf{C}$  und die Wurzel der Besetzungsmatrix  $\mathbf{f}$  zu verwenden.

<sup>8</sup> $\pm 10^{-7}$  wurde gewählt, da dies eine gängige Größenordnung für Konvergenzkriterien ist. Dichte- und KS-Matrix-Kriterien liegen meist zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-8}$ .

Die Dichtematrix  $\mathbf{D}$  ist in Gleichung (2.18) definiert. Die Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$  ist in Gleichung (2.10) angegeben und die Besetzungsmatrix in Gleichung (2.19). Da die Besetzungsmatrix  $\mathbf{f}$  eine Diagonalmatrix ist, lässt sie sich zu  $\sqrt{\mathbf{f}} \cdot \sqrt{\mathbf{f}}^\dagger$  aufteilen. Die Diagonalelemente, die größer als  $f_{N_{\text{occ}}}$  sind, sind null.<sup>9</sup> Folglich lässt sich aus dem Produkt der Koeffizientenmatrix und der Wurzel der Besetzungsmatrix eine reduzierte Matrix  $\mathbf{C}_{\text{red}}$  erzeugen, die eine geringere Dimension als die Ausgangs-Koeffizientenmatrix besitzt:

$$\mathbf{C}_{\text{red}}(0) = \mathbf{C}(0)\sqrt{\mathbf{f}}, \text{ analog } \mathbf{C}_{\text{red}}^\dagger(0) = \sqrt{\mathbf{f}}^\dagger \mathbf{C}^\dagger(0), \quad \mathbf{C}_{\text{red}} \in \mathbb{R}^{N_{\text{bf}} \times N_{\text{occ}}} \quad (4.60)$$

Damit lässt sich Gleichung (4.38) auch wie folgt darstellen:

$$\mathbf{D}(t) = \mathbf{U}(t, 0) \mathbf{C}_{\text{red}}(0) \cdot \mathbf{C}_{\text{red}}(0)^\dagger \mathbf{U}^\dagger(t, 0) \quad (4.61)$$

$$= \mathbf{U}(t, 0) \mathbf{C}_{\text{red}}(0) \cdot (\mathbf{U}(t, 0) \mathbf{C}_{\text{red}}(0))^\dagger \quad (4.62)$$

$$= \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}^\dagger, \quad \mathbf{M} = \mathbf{U}(t, 0) \mathbf{C}_{\text{red}}(0) \quad (4.63)$$

Hierbei ist die reduzierte Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}_{\text{red}}(0)$  reell-wertig. Die Zeitentwicklungsmatrix ist generell komplex ( $\mathbf{U} \in \mathbb{C}^{N_{\text{bf}} \times N_{\text{bf}}}$ ). Das Produkt aus  $\mathbf{M}$  und seiner adjungierten Matrix  $\mathbf{M}^\dagger$  ist hingegen wieder eine reelle, symmetrische Matrix, da die Zeitentwicklungsmatrix eine unitäre Matrix ist. Durch die unitäre Transformation ( $\mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}^\dagger$ ) bleiben die Eigenschaften der Ausgangsmatrix<sup>10</sup> erhalten ( $\mathbf{D}$  ist zu einem späteren Zeitpunkt wieder reell und symmetrisch). Somit entfällt der Schritt der Berechnung des Imaginärteils der Dichtematrix:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}^\dagger = (\text{Re}[\mathbf{M}] + \mathfrak{i} \text{Im}[\mathbf{M}]) \cdot (\text{Re}[\mathbf{M}] + \mathfrak{i} \text{Im}[\mathbf{M}])^\dagger \\ &= (\text{Re}[\mathbf{M}] + \mathfrak{i} \text{Im}[\mathbf{M}]) \cdot (\text{Re}[\mathbf{M}] - \mathfrak{i} \text{Im}[\mathbf{M}])^T \\ &= \text{Re}[\mathbf{M}] \text{Re}[\mathbf{M}]^T + \mathfrak{i} \text{Im}[\mathbf{M}] \text{Re}[\mathbf{M}]^T - \\ &\quad - \mathfrak{i} \text{Re}[\mathbf{M}] \text{Im}[\mathbf{M}]^T - \mathfrak{i}^2 \text{Im}[\mathbf{M}] \text{Im}[\mathbf{M}]^T \end{aligned} \quad (4.64)$$

$$\text{Re}[\mathbf{D}(t)] = \text{Re}[\mathbf{M}] \text{Re}[\mathbf{M}]^T + \text{Im}[\mathbf{M}] \text{Im}[\mathbf{M}]^T \quad (4.65)$$

$$\text{Im}[\mathbf{D}(t)] = \text{Im}[\mathbf{M}] \text{Re}[\mathbf{M}]^T - \text{Re}[\mathbf{M}] \text{Im}[\mathbf{M}]^T = 0 \quad (4.66)$$

## 4.5 Zusammenfassung der Implementierungsdetails

In der vorliegenden Arbeit wird nicht die Dichte in jedem Zeitschritt zusammengefasst, sondern der Zeitentwicklungsoperator. Dies hat den Vorteil, dass er sich

<sup>9</sup> $N_{\text{occ}}$  ist die Anzahl der besetzten (*engl.* occupied) Orbitale.

<sup>10</sup> $\mathbf{D}$  ist zum Startpunkt reell und symmetrisch.



durch seine Symmetrie<sup>11</sup> effizient berechnen lässt und die numerische Stabilität der Rechnung leichter gewährleistet werden kann.

Die Exponentialfunktion des Zeitentwicklungsoperators muss in jedem Zeitschritt bestimmt werden und wird mittels Diagonalisierung berechnet. Diese skaliert deutlich effizienter als die in der Literatur [3, 8, 10–13] oft verwendeten Näherungen zur Berechnung von Exponentialfunktionen.

Zusätzlich wird die Dichtematrix in ihre Bestandteile derart zerlegt, dass eine deutlich kleinere Matrix entsteht. Dadurch werden die nötigen Rechenoperationen pro Zeitschritt deutlich verringert. Die Reduzierung der Matrix führte außerdem zu einer Erhöhung der Symmetrie der Rechenoperationen, wodurch die numerische Stabilität weiter erhöht wird.

Zur Veranschaulichung werden nochmals die Rechenoperationen zur Berechnung der allgemeinen Zeitentwicklungsgleichung (4.38) in der Literatur [3, 11–14, 37–41] und in dieser Arbeit gezeigt:

	Diese Arbeit	Literatur
Schritt 1:	$\mathbf{U}(t + \Delta t, t) \mathbf{C}_{\text{red}}(t) = \mathbf{M}$	$\mathbf{U}(t + \Delta t, t) \mathbf{D}(t) = \mathbf{P}$
Schritt 2:	$\text{Re}[\mathbf{M}] \text{Re}[\mathbf{M}]^T +$ $+ \text{Im}[\mathbf{M}] \text{Im}[\mathbf{M}]^T = \mathbf{D}(t + \Delta t)$	$\mathbf{P} \mathbf{U}^\dagger(t + \Delta t, t) = \mathbf{D}(t + \Delta t)$

Die Matrix  $\mathbf{M}$  hat dabei die selbe Größe wie die reduzierte Koeffizientenmatrix und ist komplex ( $\mathbb{C}^{N_{\text{bf}} \times N_{\text{occ}}}$ ). Dahingegen hat die Matrix  $\mathbf{P}$  die Größe der Zeitentwicklungs- bzw. Dichtematrix von  $N_{\text{bf}} \times N_{\text{bf}}$ , wobei  $N_{\text{bf}} \gg N_{\text{occ}}$  und ist ebenfalls komplex-wertig ( $\mathbb{C}^{N_{\text{bf}} \times N_{\text{bf}}}$ ). Gemäß der Literatur muss im zweiten Schritt die komplexe  $\mathbf{P}$ -Matrix mit der komplexen Zeitentwicklungsmatrix  $\mathcal{U}$  multipliziert werden, was zu vier Matrix-Multiplikationen führt:  $\text{Re}[\mathbf{P}] \cdot \text{Re}[\mathbf{U}^\dagger]$ ,  $\text{Re}[\mathbf{P}] \cdot \text{Im}[\mathbf{U}^\dagger]$ ,  $\text{Im}[\mathbf{P}] \cdot \text{Re}[\mathbf{U}^\dagger]$ ,  $\text{Im}[\mathbf{P}] \cdot \text{Im}[\mathbf{U}^\dagger]$ . In dieser Arbeit werden dagegen nur zwei Matrix-Matrix-Multiplikationen durchgeführt. Zusätzlich wird der Rechenaufwand etwa halbiert, da zwei identische Matrizen ( $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{M}^\dagger$ ) miteinander multipliziert werden.<sup>12</sup> Durch diese Multiplikation ist die resultierende Dichtematrix  $\mathbf{D}(t + \Delta t)$  perfekt symmetrisch, während das Resultat aus der Literatur deutlich mehr numerische Fehler aufweist, die sich in jedem Schritt fortpflanzen.

<sup>11</sup>Symmetrie gilt für MAGNUS zweiter Ordnung.

<sup>12</sup>Zweimalige Verwendung der LAPACK-Routine DSYRK statt ZGEMM.

## 4.6 Zeitentwicklungsmethoden

In dieser Arbeit wurden zwei grundlegende Methoden der Zeitentwicklung implementiert: die Self-consistent-field (SCF) Methode und das Predictor-corrector (PC) Schema. In Abbildung 4.1 sind beide Methoden dargestellt.

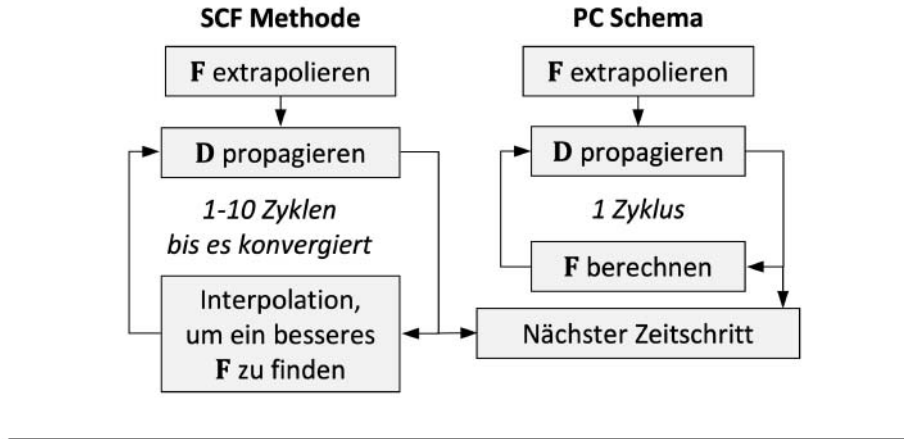


Abbildung 4.1: Schema der verwendeten Zeitentwicklungsmethoden.

In den folgenden zwei Abschnitten wird jede Methode unter Verwendung der MAGNUS-Entwicklung zweiter Ordnung<sup>13</sup> im Detail vorgestellt.

### 4.6.1 Self-consistent-field-Methode

Die allgemeine Zeitentwicklungsgleichung (4.38) mit MAGNUS zweiter Ordnung (4.36) lautet:<sup>14</sup>

$$\mathbf{D}(t + \Delta t) = e^{-i \cdot \Delta t \cdot \mathbf{F}(t + \frac{\Delta t}{2})} \mathbf{D}(t) e^{i \cdot \Delta t \cdot \mathbf{F}(t + \frac{\Delta t}{2})}. \quad (4.67)$$

Die Ausgangssituation zu Beginn der Zeitentwicklung ( $t = 0$ ) wird mit Hilfe der zeitunabhängigen Dichtefunktionaltheorie (DFT) bestimmt. Die Ausgangs-Dichtematrix und die Ausgangs-KOHN-SHAM (KS) Matrix werden wie in Kapitel 2, Abschnitt 2.5 berechnet. Das heißt, zu Beginn ist  $\mathbf{D}(0)$  und  $\mathbf{F}(0)$  bekannt. Aus obiger Formel wird jedoch ersichtlich, dass  $\mathbf{F}$  zum Zeitpunkt  $\frac{\Delta t}{2}$  benötigt wird, was allerdings unbekannt ist. Um die Zeitentwicklung zu starten, wird eine Näherung für  $\mathbf{F}(\frac{\Delta t}{2})$  benötigt.

<sup>13</sup>Die MAGNUS-Entwicklung vierter Ordnung wurde hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt.

<sup>14</sup>Zur Übersichtlichkeit in atomaren Einheiten angegeben. Weiterführende Informationen zu atomaren Einheiten im Anhang C.

## Schritte in der SCF-Methode (siehe ergänzend Abbildung 4.2)

- (1) Erste Annahme:  $F\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \approx F(0)$
- (2) Zeitentwicklungsmatrix für ersten Zeitschritt:  $U(\Delta t, 0) = e^{-i \cdot \Delta t \cdot F\left(\frac{\Delta t}{2}\right)}$
- (3) Dichtematrix-Propagation:  $D(\Delta t) = U(\Delta t, 0) D(0) U^\dagger(\Delta t, 0)$
- (4)  $F(\Delta t)$ -Berechnung mittels  $D(\Delta t)$  & elektrischem Feldeinfluss  $F_{\text{int}}(\Delta t)$
- (5) Lineare Interpolation:  $F\left(\frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{1}{2} [F(0) + F(\Delta t)]$ ; dann (2), (3) & (6)
- (6) Konvergenztest:  $[D_{\mu\nu}^0(\Delta t) - D_{\mu\nu}^1(\Delta t)]^2 \leq \text{Konvergenzkriterium}$ , sonst zurück zu (4)
- (7) Lineare Extrapolation:  $F\left(\frac{3\Delta t}{2}\right) = \frac{3}{2}F(\Delta t) + \frac{1}{2}F(0)$
- (8) Zeitentwicklungsmatrix für zweiten Zeitschritt:  
 $U(2\Delta t, 0) = U(2\Delta t, \Delta t) \cdot U(\Delta t, 0) = e^{-i \cdot \Delta t \cdot F\left(\frac{3\Delta t}{2}\right)} \cdot U(\Delta t, 0)$
- (9) Dichtematrix-Propagation:  $D(2\Delta t) = U(2\Delta t, 0) D(0) U^\dagger(2\Delta t, 0)$
- $\vdots$

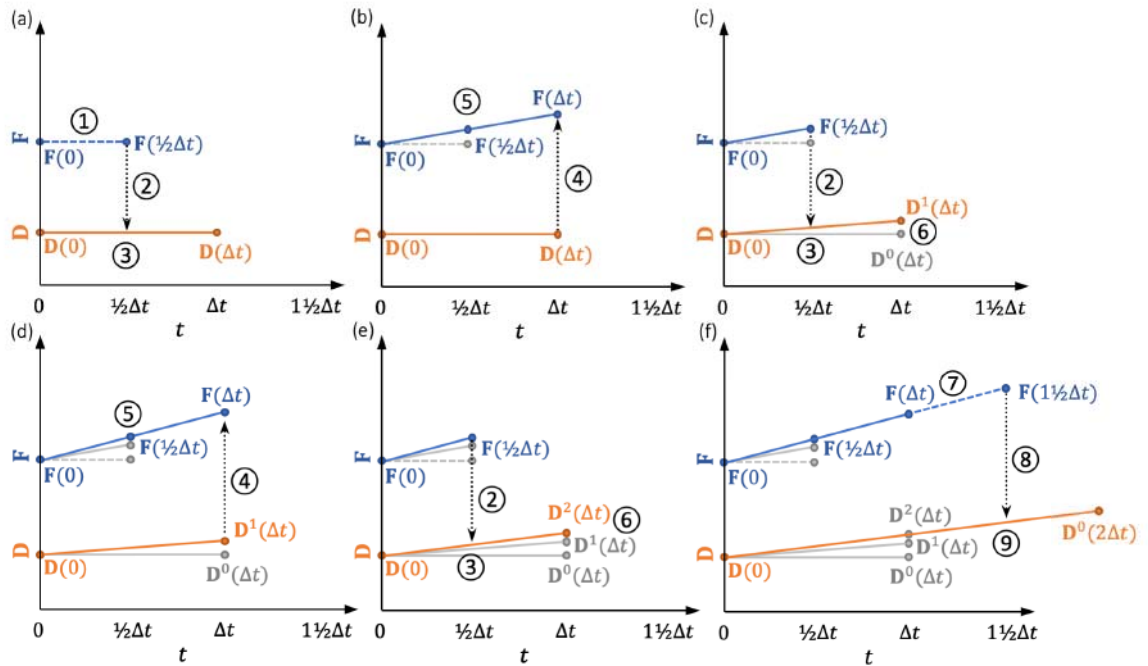


Abbildung 4.2: Schematische Veranschaulichung der SCF-Methode. Das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  wird für  $t > 0$  eingeschaltet. Der Feldbetrag fließt als  $F_{\text{int}}$  in die KS-Matrix  $F$  ein. Die  $x$ -Achse ist die Zeitachse. Die  $y$ -Achse stellt symbolisch Matrix-Werte der KS- und Dichtematrix dar. Die Diagramme (a) bis (f) stellen die zeitliche Abfolge dar. Die Zahlen beziehen sich auf die Schritte der vorangegangenen Aufzählung.



In erster Annahme entspricht  $\mathbf{F}(\frac{\Delta t}{2}) \approx \mathbf{F}(0)$ . Diese Annahme ist zulässig, da der Zeitschritt sehr klein ist und sich folgend ein SCF-Zyklus anschließt.

Es folgt Schritt (2) aus obiger Aufzählung und Abbildung 4.2 (a). Der Zeitentwicklungsoperator wird mit Hilfe der angenommenen KS-Matrix  $\mathbf{F}(\frac{\Delta t}{2})$  bestimmt.

Unter Verwendung des Zeitentwicklungsoperators kann nun die Dichte propagiert werden (3). Wurde die Dichte erfolgreich nach  $t = \Delta t$  propagiert, kann aus ihr und dem entsprechenden Feldeinfluss  $\mathbf{F}_{\text{int}}$  direkt die zugehörige KS-Matrix  $\mathbf{F}(\Delta t)$  bestimmt werden (4). Mit Hilfe des neu gefundenen  $\mathbf{F}(\Delta t)$  und dem  $\mathbf{F}(0)$  kann die KS-Matrix interpoliert und somit einen neuen Wert  $\mathbf{F}(\frac{\Delta t}{2})$  gefunden werden (5).

Dieses neue  $\mathbf{F}(\frac{\Delta t}{2})$  kann anschließend genutzt werden, um den Zeitentwicklungsoperator aufzustellen (2) und dann die Dichte erneut nach  $\Delta t$  zu propagieren (3).

In Folge dessen liegen nun zwei Werte für die Dichtematrix zum Zeitpunkt  $t = \Delta t$  vor: Der Wert aus der nullten Iteration  $\mathbf{D}^0(\Delta t)$  und der Wert aus der ersten Iteration  $\mathbf{D}^1(\Delta t)$ . In der SCF-Methode werden nun die beiden Matrizen miteinander verglichen (6). Ist das Konvergenzkriterium erfüllt, wird die Dichte  $\mathbf{D}^1(\Delta t)$  und die KOHN-SHAM-Matrix  $\mathbf{F}^0(\Delta t)$  angenommen und es schließt sich der nächste Zeitschritt von  $\Delta t$  nach  $2\Delta t$  an. Ist der Unterschied zwischen den Dichtematrizen  $\mathbf{D}^0$  und  $\mathbf{D}^1$  jedoch größer als im Konvergenzkriterium festgelegt, so wird erneut die KS-Matrix  $\mathbf{F}^1(\Delta t)$  bestimmt (4), sowie anschließend interpoliert (5), der Zeitentwicklungsoperator aufgestellt (2) und die Dichte propagiert (3).

War der Konvergenztest erfolgreich, wird im nächsten Schritt die KS-Matrix nach  $t = \frac{3\Delta t}{2}$  extrapoliert (7). Wird der Zeitentwicklungsoperator wie in (8) zusammengesetzt, kann im Folgeschritt die Dichtematrix direkt von  $\mathbf{D}(0)$  nach  $\mathbf{D}(2\Delta t)$  propagiert werden (9).

### 4.6.2 Predictor-corrector-Schema

Das PC-Schema ist im Vergleich zur SCF-Methode schneller, da jeder Zeitschritt lediglich einmal durchlaufen wird. Wie das PC-Schema im Detail abläuft, ist in Abbildung 4.3 und in der Aufzählung dargelegt.

Abbildung 4.3 zeigt, dass das PC-Schema nicht direkt zu Beginn der Zeitentwicklung verwendet werden kann. Es benötigt KS-Matrizen aus zwei vorangegangenen Zeitschritten. Daher werden bei Verwendung des PC-Schemas die ersten zwei Zeitschritte mit der SCF-Methode aus Abschnitt 4.6.1 bestimmt.

Anschließend kann für den dritten und jeden weiteren Zeitschritt das PC-Schema angewandt werden. Dazu wird zunächst der Wert der KS-Matrix für den Zeitpunkt  $t + \frac{\Delta t}{4}$  bestimmt. Dies unterscheidet das PC-Schema vom SCF-Methode, bei der die Extrapolation bis zum Zeitpunkt  $t + \frac{\Delta t}{2}$  erfolgt. Die Verwendung des Viertels des



Zeitschritts dient einer Vorhersage (*engl.* prediction). Damit wird nun die Dichtematrix zum Zeitpunkt  $t + \frac{\Delta t}{2}$  vorhersagen (3). Mit Hilfe dieser Dichtematrix lässt sich anschließend für den selben Zeitpunkt eine korrigierte (*engl.* corrected) KS-Matrix abschätzen (4). Mit dieser KS-Matrix kann wiederum die Dichte bis zum Ende des Zeitschritts propagieren (5), (6). Von dort aus wiederholt sich die Prozedur für den folgenden Zeitschritt.

---

#### Schritte im PC-Schema

---

- (1) Lineare Extrapolation:  $F(t + \frac{\Delta t}{4}) \approx 1\frac{3}{4} \cdot F(t - \frac{\Delta t}{2}) - \frac{3}{4} \cdot F(t - 1\frac{1}{2}\Delta t)$
  - (2) Zeitentwicklungsmatrix:  
 $U(t + \frac{\Delta t}{2}, 0) = U(t + \frac{\Delta t}{2}, t) \cdot U(t, 0) = e^{-i \cdot \frac{\Delta t}{2} \cdot F(t + \frac{\Delta t}{4})} \cdot U(t, 0)$
  - (3) Dichtematrix-Propagation bis  $t + \frac{\Delta t}{2}$ :  
 $D(t + \frac{\Delta t}{2}) = U(t + \frac{\Delta t}{2}, 0) D(0) U^\dagger(t + \frac{\Delta t}{2}, 0)$
  - (4)  $F(t + \frac{\Delta t}{2})$ -Berechnung mittels  $D(t + \frac{\Delta t}{2})$  & elektrischem Feldeinfluss  
 $F_{\text{int}}(t + \frac{\Delta t}{2})$
  - (5) Zeitentwicklungsmatrix:  
 $U(t + \Delta t, 0) = U(t + \Delta t, t) \cdot U(t, 0) = e^{-i \cdot \Delta t \cdot F(t + \frac{\Delta t}{2})} \cdot U(t, 0)$
  - (6) Dichtematrix-Propagation bis  $t + \Delta t$ :  
 $D(t + \Delta t) = U(t + \Delta t, 0) D(0) U^\dagger(t + \Delta t, 0)$
  - $\vdots$
- 

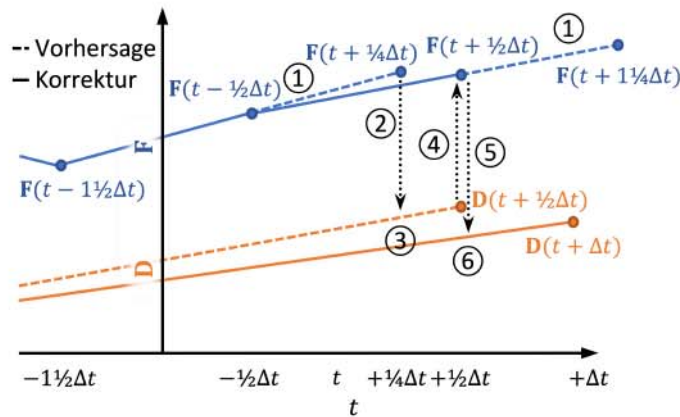


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des PC-Schemas. Die Zahlen beziehen sich auf die Schritte in der folgenden Aufzählung.



## Kapitel 5

# Observablen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie

Im vorangegangenen Kapitel wurde die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (DFT) vorgestellt. Dabei wurde für jeden Schritt die zeitabhängige Dichtematrix  $\mathbf{D}$  und die KOHN-SHAM (KS) Matrix  $\mathbf{F}$  bestimmt. Aus diesen beiden Größen lassen sich verschiedenste Observablen ableiten. In der vorliegenden Arbeit wird die Energie (gesamt  $E$ , kinetisch  $T$ , COULOMB  $J$ , Austausch-Korrelation  $E_{XC}$ , elektrischer Feldbeitrag, etc.), das Dipolmoment, Elektronendichte-Änderungen und Absorptionsspektren bestimmt.

Elektronendichte-Änderungen werden anhand von Isoflächen analysiert. Dabei wurde beispielsweise die Elektronendichte-Differenz  $(\rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, 0))$  für eine Isofläche von  $10^{-6} \text{Å}^{-3}$  graphisch dargestellt (siehe Abbildung 7.7). Die benötigte Elektronendichte lässt sich wie in Gleichung (2.17) bestimmen. Allerdings ist die Dichte und die Dichtematrix in zeitabhängigen Problemen auch eine Funktion der Zeit ( $\rho \equiv \rho(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{D} \equiv \mathbf{D}(t)$ ).

Die Energien des Systems zum jeweiligen Zeitpunkt lassen sich wie folgt bestimmen:

$$E(t) = T(t) + J(t) + E_{XC}(t) + E_{\text{int}}(t) \quad (5.1)$$

$$T(t) = \mathbf{D}(t) \cdot \mathbf{F}_T(t) \quad (5.2)$$

$$J(t) = \mathbf{D}(t) \cdot \mathbf{F}_J(t) \quad (5.3)$$

$$E_{XC}(t) = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|^2) d\mathbf{r} \quad (5.4)$$

$$E_{\text{int}}(t) = \mathbf{D}(t) \cdot \mathbf{F}_{\text{int}}(t) \quad (5.5)$$

Dabei ist  $f$  das Austausch-Korrelations-Funktional.

Zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  wird das Dipolmoment  $\mu_j(t)$  ( $j = x, y, z$ ) wie in Gleichung (3.37) berechnet. Zur Bestimmung des Absorptionsspektrums werden einige Schritte benötigt, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

## 5.1 Vom Dipolmoment zum Absorptionsspektrum

Wenn  $\mu_j^0$  das Dipolmoment des Systems ohne Störung (z.B. ohne externen Feld-Einfluss) ist, so kann das induzierte Dipolmoment  $\mu_j^{ind}$  wie folgt geschrieben werden:

$$\mu_j^{ind}(t) = \mu_j(t) - \mu_j^0. \quad (5.6)$$

Das induzierte Dipolmoment ist außerdem eine Funktion des komplexen Polarisierbarkeitstensors  $\alpha_{ij}$  und des externen elektrischen Feldes  $E_i$ :

$$\mu_j^{ind}(\omega) = \alpha_{ij}(\omega) E_i(\omega). \quad (5.7)$$

Jedoch ist dieser Zusammenhang nicht als Funktion der Zeit, sondern im Frequenzraum angegeben. Durch Umstellen und Fourier-Transformieren von  $E_i(t)$  und  $\mu_j^{ind}(t)$  kann  $\alpha_{ij}$  im Frequenzraum bestimmt werden:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \mu_j^{ind}(t) e^{-\gamma t} dt}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} E_i(t) dt} \quad (5.8)$$

Hierbei ist  $\gamma$  ein Dämpfungsterm. Für die Berechnung des Spektrums wird lediglich die Spur (*engl.* trace,  $Tr(\cdot)$ ) des imaginären Teils des komplexen Polarisierbarkeitstensors  $Tr(\text{Im}[\alpha_{ij}])$  benötigt. Die Absorption (*engl.* dipole strength function)  $S$  ist definiert als:

$$S(\omega) = \frac{1}{3} \cdot \frac{4\pi\omega}{c} Tr(\text{Im}[\alpha_{ij}(\omega)]). \quad (5.9)$$

Mit dieser Funktion  $S(\omega)$  kann jeder Frequenz  $\omega$  ein Absorptionswert  $S$  zugeordnet werden. Über die Energiebeziehung  $E = \hbar \cdot \omega$  und  $E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$  lässt sich die Absorption auch als Funktion der Energie  $E$  oder als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  schreiben.

## 5.2 Absorptionsspektrum für elektrische Felder verschiedener Form

Im Folgenden wird die Absorption  $S$  exemplarisch am Beispiel eines elektrischen Feldes in Form eines schmalen GAUSS-Peaks oder eines Laserpulses bestimmt. Diese Pulse wurden unter Anderem implementiert und angewandt.



### 5.2.1 Gauß-Peak

Mit einem  $\delta$ -funktionsförmigen elektrischen Feldpuls können alle Frequenzen gleichzeitig und mit gleicher Intensität angeregt werden. In dieser Arbeit wurde dafür ein extrem schmaler GAUSS-Peak verwendet:

$$E_i(t) = E_i^0 \cdot e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2w^2}}, \quad (5.10)$$

wobei  $t_0$  der Zeitpunkt des Maximums definiert,  $w$  die Breite ist und  $E_i^0$  die Amplitude angibt.

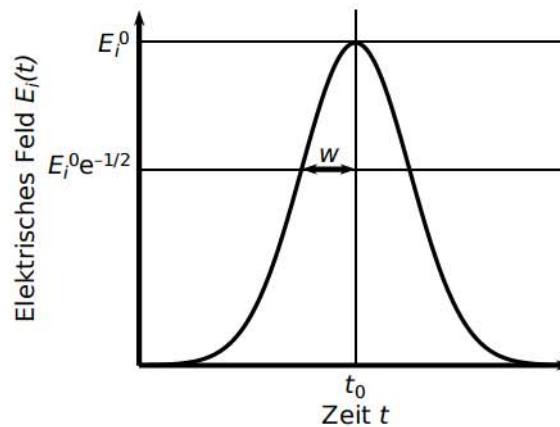


Abbildung 5.1: GAUSS-Peak mit charakteristischen Größen:  $E_i^0$  - Amplitude,  $t_0$  - Zeitpunkt des Maximums,  $w$  - Breite des Peaks.

Zunächst wird eine Koordinatentransformation mit  $\tau = t - t_0$  durchgeführt. Dann ist die Fourier-Transformierte des elektrischen Feldes wieder ein GAUSS-Peak:

$$E_i(\omega) = E_i^0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} \cdot e^{-\frac{\tau^2}{2w^2}} d\tau = E_i^0 \sqrt{2\pi} w \cdot e^{-\frac{1}{2}\omega^2 w^2}. \quad (5.11)$$

Die Breite ist jedoch die Inverse der Ausgangspeak-Breite. Somit ist  $E_i(\omega)$  ein sehr weit ausgedehnter GAUSS-Peak, der weite Teile des Spektrums abdeckt.

### 5.2.2 Laserpuls

Betrachtet wird nun ein schmaler Laserpuls der Form:

$$E_i(t) = E_i^0 \cdot e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2w^2}} \cdot \cos(\omega_0(t - t_0)). \quad (5.12)$$

Wie im vorangegangenen Abschnitt wird eine Koordinatentransformation mit  $\tau = t - t_0$  durchgeführt:

$$E_i(\tau) = E_i^0 \cdot e^{-\frac{\tau^2}{2w^2}} \cdot \cos(\omega_0 \tau) = E_i^0 \cdot e^{-\frac{\tau^2}{2w^2}} \cdot \frac{1}{2} (e^{i\omega_0 \tau} + e^{-i\omega_0 \tau}). \quad (5.13)$$

Die FOURIER-Transformierte ist dann:

$$\begin{aligned} E_i(\omega) &= \frac{E_i^0}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega \tau} \cdot e^{-\frac{\tau^2}{2w^2}} \cdot (e^{i\omega_0 \tau} + e^{-i\omega_0 \tau}) d\tau \\ &= E_i^0 \sqrt{\frac{\pi}{2}} w \left( e^{-\frac{1}{2}(\omega+\omega_0)^2 w^2} + e^{-\frac{1}{2}(\omega-\omega_0)^2 w^2} \right) \end{aligned} \quad (5.14)$$

Für die Berechnung von Spektren wurde in dieser Arbeit vorrangig der GAUSS-Peak verwendet. Der Laserpuls wurde primär zur Veranschaulichung von Elektromagnetischen Schwingungen genutzt. Darüber hinaus wurden konstante elektrische Felder und Stufenfunktionen für erste Tests des Algorithmus implementiert.

### 5.2.3 Polarisierbarkeitstensor

Da lediglich der Imaginärteil des Polarisierbarkeitstensors für die Berechnung des Absorptionsspektrums benötigt wird und  $E_i(\omega)$  der vorangegangenen Beispielen reell ist, wird folglich nur der Imaginärteil des Dipolmoments benötigt:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega \tau} \mu_j^{ind}(\tau) e^{-\gamma \tau} d\tau}{E_i(\omega)} \quad (5.15)$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \cos(\omega \tau) \mu_j^{ind}(\tau) e^{-\gamma \tau} d\tau + \int_{-\infty}^{\infty} i \sin(\omega \tau) \mu_j^{ind}(\tau) e^{-\gamma \tau} d\tau}{E_i(\omega)} \quad (5.16)$$

$$\text{Im}[\alpha_{ij}(\omega)] = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \sin(\omega \tau) \mu_j^{ind}(\tau) e^{-\gamma \tau} d\tau}{E_i(\omega)} \quad (5.17)$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \sin(\omega(t - t_0)) \mu_j^{ind}(t - t_0) e^{-\gamma(t-t_0)} dt}{E_i(\omega)}. \quad (5.18)$$

Da  $\mu_j^{ind} > 0$  nur für Zustände nach der Anregung gilt, ist das Integral von  $-\infty$  bis zum Zeitpunkt der Anregung  $t_0$  gleich Null. Da sowohl der GAUSS-Peak, als auch der Laserpuls eine endliche Breite besitzen, muss die Integration ein Stück vor dem Peakmaximum begonnen werden, oder schlicht bei  $t = 0$ .

Das numerische Integral ist dann:

$$\begin{aligned} \text{Im}[\alpha_{ij}(\omega)] &= \frac{\Delta t}{E_i(\omega)} \left\{ \sum_{k=1}^{s_{max}-1} [\sin(\omega(k\Delta t - t_0)) \mu_j^{ind}(k\Delta t - t_0) e^{-\gamma|k\Delta t - t_0|}] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sin(\omega(s_{max}\Delta t - t_0)) \mu_j^{ind}(s_{max}\Delta t - t_0) e^{-\gamma|s_{max}\Delta t - t_0|} \right\}, \end{aligned} \quad (5.19)$$

wobei  $s_{max}$  die Gesamtzahl aller Zeitschritte ist (Gesamtzeit/Zeitintervall,  $t_{tot}/\Delta t$ ). Abschließend wird Gleichung (5.19) in Gleichung (5.9) eingesetzt, um die Absorption  $S$  im Frequenzraum zu berechnen. Das gesamte elektromagnetische Spektrum wird somit in einer Rechnung erhalten.





## Kapitel 6

# Basissätze, Funktionale und verwendete Hardware

Die gesamte Implementierung wurde als Subroutine in das quantenmechanische Programmpaket TURBOMOLE [9, 42] eingepflegt. TURBOMOLE wurde 1989 durch die Gruppe um Prof. Dr. Reinhart Ahlrichs an der Universität Karlsruhe und dem Forschungszentrum Karlsruhe gegründet und ist nun ein Programmpaket, das stets, durch Entwickler weltweit, an die Anforderungen in Wissenschaft und Forschung angepasst und weiterentwickelt wird. Es enthält Methoden zur Berechnung des Grund- und angeregten Zustands eines Systems. Es können Geometrieoptimierungen durchgeführt, Übergangszustände gesucht, Moleküldynamiksimulationen realisiert und zahlreiche Eigenschaften sowie Spektren berechnet werden. Dabei werden Neuentwicklungen stets auf effiziente und robuste Implementierungen ausgerichtet.

Im Folgenden werden die verwendeten Basissätze, Funktionale und Hardware beschrieben, die für die Performance-Tests und Anwendungsbeispiele des anschließenden Kapitels genutzt wurden.

Alle DFT-Berechnungen verwenden das PERDEW-BURKE-ERNZERHOF (PBE) Austausch-Korrelations-Funktional [43]. Die Performance und das Skalierungsverhalten wurden mit dem split-valence plus polarization (SVP) Basissatz [44] und dem zugehörigen Hilfsbasissatz [45] untersucht. Das Tetraphenylporphyrin-Molekül wurde mit der TZVP-Basis [45, 46] berechnet. Alle Berechnungen wurden unter Verwendung der Dichteanpassungs-Prozedur (*engl.* density fitting (DF) procedure), die auch als Zerlegung der Einheit (*engl.* resolution of identity, RI) bezeichnet wird, durchgeführt [47–50]. Außerdem wurde die kontinuierlich beschleunigte Multipolmethode (*engl.* continuous fast multipole method, CFMM) genutzt [51–53]. Für die Rechnungen wurde ein 2.2 GHz Intel Xeon E-78890 v4 CPU (*engl.* central processing unit, Prozessor) eingesetzt. Die Rechenzeiten wurden auf vier CPU-Kernen und 480 GB Speicher bestimmt.

Die Coupled-Cluster-Berechnung [54–56] wurde mit der TZVPP-Basis [46, 57]

durchgeführt. Zuvor wurde das verwendete Molekül mit einer DFT-Berechnung geometrieoptimiert, unter Verwendung des PBE-Funktional und der TZVPP-Basis. Das Schwingungsspektrum wurde berechnet [58, 59], um auszuschließen, dass es sich um einen Übergangszustand handelt. Anschließend wurden Grundzustand, angeregte Zustände [60] und das UV-Spektrum bestimmt.

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die RT-TDDFT Berechnungen mit dem PC-Schema durchgeführt. Dabei wurde die MAGNUS-Entwicklung zweiter Ordnung, sowie ein Zeitschritt von 0.5 au und eine Gesamtzeit von 1000 au ( $\approx 2.4$  fs) verwendet.

Sofern nicht anders deklariert, wurde ein GAUSS-Puls mit einer Amplitude von  $A = 2 \cdot 10^{-5}$  au = 10 mV/nm und einer Breite von  $w = 0.2$  au = 4.8 as verwendet. Der Puls wurde um  $t_0 = 3$  au = 73 as zentriert.

Für die UV-Spektren wurde ein Dämpfungsterm von  $\gamma = 0.004$  au = 165 ps $^{-1}$  genutzt.

Das Dichtekonvergenzkriterium für die zeitunabhängige DFT-Rechnung wurde auf  $10^{-8}$  au gesetzt. Dies stellt eine ausreichende Idempotenz der Dichtematrix zu Beginn der RT-TDDFT Rechnung sicher. Zusätzlich wurde geprüft, ob die Gesamtenergie des Systems konstant bleibt, nachdem der Puls das betrachtete Molekül passiert hatte. Dieses Kriterium muss erfüllt sein, da in der vorliegenden Arbeit ein abgeschlossenes System betrachtet wurde. Die Energie, die durch den Puls eingebracht wird, kann das System also nicht verlassen.

Mit diesem Kapitel wurden die Rahmenbedingungen für die im Anschluss folgenden Beispiele und Performance-Analysen gesetzt.

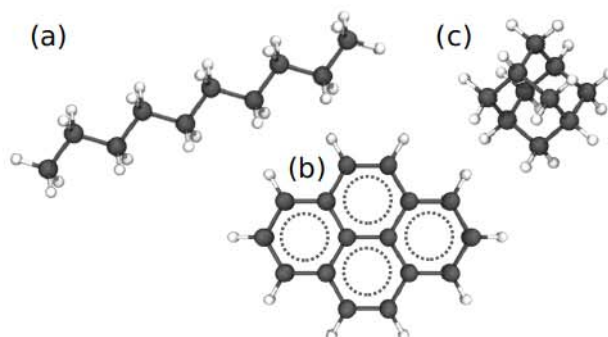


## Kapitel 7

# Performance und Genauigkeit der Methoden

### 7.1 Rechenaufwand

Den Rechenaufwand und die Skalierung der Hauptroutinen zu analysieren, ist ein wichtiger Bestandteil zur zeitlichen Optimierung des Gesamtprogramms. Daher wurden unterschiedlich große und  $n$ -dimensionale ( $n = 1, 2, 3$ ) Kohlenwasserstoffe (siehe Abb. 7.1) über einen konstanten Zeitraum von  $1000 \text{ au} = 2,4 \text{ fs}$  propagiert<sup>1</sup> und die jeweilige Rechenzeit ermittelt.




---

Abbildung 7.1: Beispiele für die Testmolekül-Systeme: (a) Alkan-Kette, (b) H-begrenzte Graphen-Schicht, (c) H-begrenztes Diamant-Cluster. (H - weiß, C - grau)

Die Ergebnisse für MAGNUS zweiter Ordnung und das Predictor-Corrector (PC) Schema sind in der folgenden Abbildung 7.2 und in Tabelle 7.1 dargestellt. In den einzelnen Abbildungen ist jeweils die Rechenzeit normiert auf einen Zeitschritt als Funktion der kartesischen Basisfunktionen dargestellt. Die Basisfunktionen sind mit

---

<sup>1</sup>Ein Zeitraum von  $1000 \text{ au}$  wurde gewählt, da dieser für die Eigenschaftsbestimmung zielführend ist (z. B. für die Ermittlung von Spektren).

der Anzahl an Atomen im System verknüpft. Wie viele Atome zur jeweiligen Anzahl an Basisfunktionen gehört, kann in Tabelle 7.1 in den ersten zwei Spalten abgelesen werden. Jedes Diagramm stellt, sowohl die Gesamtrechnzeit, die für einen RT-TDDFT-Zeitschritt benötigt wird, als auch die Aufschlüsselung der zeitbestimmenden Subroutinen dar. Diese Routinen sind:

- die Berechnung der KS-Matrix  $F$
- die Bestimmung des Zeitentwicklungsoperators  $U$  und
- die Propagation der Dichtematrix  $D$ .

Für die Gesamtroutine und alle Subroutinen wurde jeweils das Skalierungsverhalten  $\mathcal{O}(N^x)$  mit angegeben.

Tabelle 7.1: Rechenaufwand [s] für einen Zeitschritt mit dem PC-Schema und MAGNUS zweiter Ordnung für die gesamte Berechnung (RT-TDDFT), die Berechnung der KS-Matrix, des Zeitentwicklungsoperators ( $U$ -Matrix) und der Dichtematrix (D-Matrix).

Struktur $C_nH_m$	Anzahl Basisfkt.	RT-TDDFT [s]	KS-Matrix [s]	$U$ -Matrix [s]	D-Matrix [s]
<i>Alkan-Ketten</i>					
$C_{10}H_{22}$	260	0,68	0,64	0,02	0,01
$C_{20}H_{42}$	510	1,58	1,45	0,07	0,03
$C_{40}H_{82}$	1010	3,58	2,96	0,32	0,13
$C_{80}H_{162}$	2010	9,51	5,91	1,31	0,74
$C_{120}H_{242}$	3010	19,16	8,75	5,01	2,13
$C_{160}H_{322}$	4010	35,26	12,12	11,09	4,62
$C_{200}H_{402}$	5010	58,79	15,39	20,74	8,39
<i>Graphen-Schichten</i>					
$C_{16}H_{10}$	290	0,71	0,67	0,03	0,01
$C_{76}H_{22}$	1250	9,69	8,67	0,52	0,22
$C_{102}H_{26}$	1660	16,29	14,21	1,03	0,44
$C_{184}H_{34}$	2930	45,09	36,00	4,20	1,92
$C_{210}H_{38}$	3340	59,35	45,84	6,42	2,78
$C_{294}H_{42}$	4620	127,63	94,69	15,39	6,55
<i>Diamant-Cluster</i>					
$C_{11}H_{18}$	255	0,89	0,85	0,02	0,01
$C_{87}H_{84}$	1725	63,00	60,60	1,17	0,51
$C_{168}H_{130}$	3170	272,99	261,12	5,53	2,46
$C_{246}H_{184}$	4610	674,14	637,54	17,16	7,28

Es zeigt sich, dass die RT-TDDFT Implementierung mit etwa  $\mathcal{O}(N^{2.4})$  skaliert und mit Ausnahme der Alkan-Ketten durch die Berechnung der KS-Matrix als zeitbestimmenden Schritt gekennzeichnet ist. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Berechnung des Zeitentwicklungsoperators sowie die Propagation der Dichte unabhängig



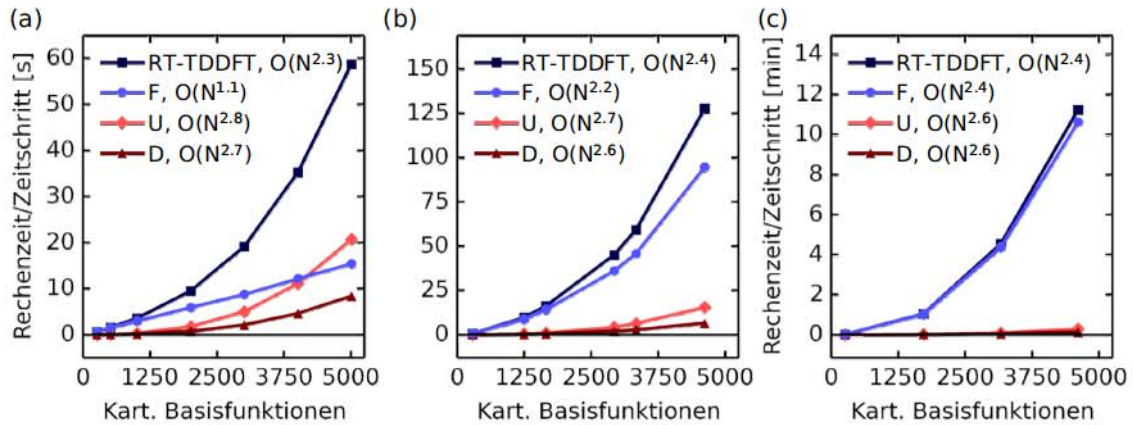


Abbildung 7.2: Rechenaufwand pro Zeitschritt für RT-TDDFT, sowie einige Subroutinen (F: KS-Matrix Konstruktion; U: Erzeugung des Zeitentwicklungsoperators; D: Dichtematrix Propagation) als Funktion der Anzahl an kartesischen Basisfunktionen  $N_{bf}$  ( $\propto$  zur Molekülgröße).

(a) Alkan-Ketten, (b) Graphen-Schichten, (c) Diamant-Cluster.

von der Struktur gleich viel Zeit in Anspruch nimmt (für  $N_{bf}$  konstant). So liegt der Zeitaufwand zur Berechnung der Zeitentwicklungsmatrix  $U$  bei etwa 5-6 Sekunden für ca. 3000 bis 3300 Basisfunktionen unabhängig von der Form und Dimension des Moleküls (siehe Tab. 7.1).

Da der zeitbestimmende Schritt in den meisten Fällen<sup>2</sup> die Konstruktion der KS-Matrix ist, sollte diese möglichst selten berechnet werden. Zum Beispiel macht bei einem dreidimensionalen System mit fast 5000 Basisfunktionen die KS-Matrix-Konstruktion ca. 95 % der Gesamtrechnenzeit aus ( $U = 3$  %,  $D = 1$  %, siehe Tab. 7.1). Daher sollten Optimierungen darauf ausgerichtet sein, den Zeitschritt größtmöglich zu wählen und die Berechnung der KS-Matrix so effizient wie möglich zu gestalten. Die in dieser Arbeit vorgestellte Implementierung ist dahingehend optimiert. Zum einen wird der Zeitentwicklungsoperator exakt (analytisch) mit Hilfe von Diagonalisierung bestimmt und zum anderen wird ein großer Wert auf symmetrische Rechenoperationen zur Erhöhung der numerischen Stabilität<sup>3</sup> gelegt. Darüber hinaus wurde die RI-CFMM [53] verwendet, wobei CFMM eine äußerst rechen-effiziente Methode zur Berechnung der KS-Matrix ist. Des Weiteren wurde das Predictor-Correcotor (PC) Schema implementiert, welches, im Vergleich zur SCF-Methode,<sup>4</sup> die KS-Matrix lediglich einmal pro Zeitschritt berechnet.

<sup>2</sup>Mit Ausnahme der langen Alkan-Ketten.

<sup>3</sup>Erhöhte numerische Stabilität zeigt sich vor allem in der Möglichkeit große Zeitschritte wählen zu können.

<sup>4</sup>Die KS-Matrix wird hier ein bis zehn Mal berechnet, abhängig vom Konvergenzkriterium und der Änderung des externen Feldes.



Andere Veröffentlichungen [3, 8, 10–13] hingegen entfernen sich von derartigen Bestrebungen, indem sie den Zeitentwicklungsoperator durch TAYLOR-Entwicklung o. ä. nähern und dadurch die Zeitschrittgröße stark reduziert wird [12]. Morzan et al. [12] zeigt, dass bei einer Verwendung von fünf statt 30 Ordnungen (BAKER-CAMPBELL-HAUSDORFF-NÄHERUNG) die Zeitschrittgröße für Methan von 12 as auf 2 as reduziert wird. In Folge dessen erhöht sich wiederum die Zahl der KS-Matrix-Berechnungen, was die Gesamtrechenzeit signifikant vergrößert.

O'Rourke und Bowler [8] demonstrierten lineares Skalierverhalten für Alkan-Ketten bis über 1000 Atome. Sie benötigten für die Berechnung von  $C_{188}H_{378}$  etwa 26 000 s, um das Molekül für 10 au zu propagieren. Mit der in dieser Arbeit vorgestellten Implementierung werden lediglich 1 176 s für  $C_{200}H_{402}$  gebraucht. Für die Berechnung des größten getesteten Moleküls  $C_{467}H_{936}$  wurden 65 298 s benötigt. Dies entspricht bei Extrapolation unserer Werte 8 700 s ( $C_{467}H_{936}$ , 11 985 kart. Basisfunktionen,  $\mathcal{O}(1.88 \cdot 10^{-7} N^{2.296}) = 435$  s für 0.5 au). O'Rourke und Bowler [8] haben keine Angaben zur verwendeten Hardware gemacht. Daher ist unklar auf wie vielen Kernen diese Zahlenwerte entstanden sind. Selbst wenn davon ausgegangen wird, dass die Rechnungen auf einem Kern gelaufen sind, wäre die hier vorgestellte Implementierung mindestens doppelt so schnell. O'Rourke und Bowler [8] haben des Weiteren keine Tests zu mehrdimensionalen Systemen gemacht. Dies wäre von besonderer Bedeutung, da gerade Alkan-Ketten für ihr gutartiges Skalierverhalten bekannt sind.

Jia et al. [15] untersuchten die Rechenzeit für Silizium-Systeme. Die Systemgröße reichte von 32 bis 1024 Atome, die in  $2 \times 2 \times 1$  bis  $8 \times 4 \times 4$  Superzellen angeordnet waren. In ihren Untersuchungen berechneten sie die Rechenzeit jeweils auf  $2N$  CPU-Kernen (z. B. 64 Kerne für 32 Atome). Dadurch lassen sich kaum Rückschlüsse auf das Skalierverhalten ziehen. Für eine Superzelle mit 512 Si-Atomen wird eine Rechenzeit von 53.5 s auf 1024 Kernen für eine Propagationszeit von 50 as berechnet. Ein annähernd gleich großes Modell aus dieser Arbeit, das einem periodischen System am nächsten kommt, ist das  $C_{246}H_{184}$  Diamant-Cluster für das eine Rechenzeit von 2 787 s auf vier Kernen für die Propagationszeit von 50 as benötigt wird. Das entspricht 12 s für 1024 Kerne, falls die Rechenzeit mit 85 % als Funktion der Kernanzahl parallelisiert.<sup>5</sup> Der Vergleich ist jedoch ungenau, da hier nicht die selben Atome verwendet wurden. Auch die Basissätze unterscheiden sich gravierend: In dieser Arbeit wurde eine GAUSS-sche Basis und in der Arbeit von Jia et al. eine Ebene-Wellen-Basis verwendet.

<sup>5</sup>In der Arbeit von Łazarski et al. [53] wird die Parallelisierungseffizienz in TURBOMOLE für die Coulomb- und Austausch-Korrelations-Matrix, die einen Großteil der Berechnung der KS-Matrix ausmacht, bis zu 24 CPU-Kernen dargelegt. Dabei ist die Parallelisierungseffizienz von 24 Kernen mit 85 % angegeben. Dieser Wert bildet die Grundlage für obige Berechnung.



## 7.2 Rechenzeitminimierung an kleinen Molekülsystemen

Die Eignung der RT-TDDFT zur Beschreibung von optischen Eigenschaften, wie beispielsweise UV-Spektren, wurde durch Vergleiche mit LR-TDDFT Ergebnissen untersucht. LR-TDDFT wurde für diesen Vergleich herangezogen, da beide Methoden Bestandteil der DFT sind und somit sowohl gleiche Basissätze, als auch gleiche Funktionale genutzt werden können.

Da die LR-TDDFT nur schwache Anregungen beschreiben kann, wurde für den Vergleich ein GAUSS-Puls mit einer Amplitude von  $2 \cdot 10^{-5}$  au ( $= 10$  mV/nm) verwendet. Als Testmoleküle wurden ein Wasserstoffmolekül ( $H_2$ ), Kohlenstoffmonoxid (CO), Fluorwasserstoff (HF), Wasser ( $H_2O$ ), Methan ( $CH_4$ ) und Benzol ( $C_6H_6$ ) verwendet (siehe Abbildung 7.3).

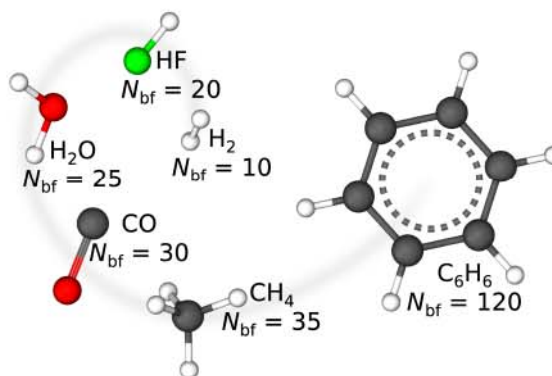


Abbildung 7.3: Graphische Darstellung der verwendeten Moleküle und die Anzahl der jeweiligen Basisfunktionen  $N_{bf}$ . Als Basissatz wurde SVP genutzt und als Funktional PBE. (H - weiß, F - grün, O - rot, C - grau)

Neben der allgemeinen Eignung die Spektren korrekt abzubilden wurde auch der maximal mögliche Zeitschritt für den SVP Basissatz und einen Spektralbereich von 0 bis 32 eV untersucht.

Die Validität der Spektren wurde anhand folgender Kriterien geprüft:<sup>6</sup>

- (1) Die Peak-Position ist weniger als 0,2 eV verschoben.
- (2) Die Peak-Höhe weicht maximal 10 % von der LR-Höhe normiert auf die LR-Höhe ab.
- (3) Die Gesamtenergie des Systems bleibt nach der Anregung konstant (unterhalb des Konvergenzkriteriums von  $10^{-6}$  bzw.  $10^{-8}$ ).

<sup>6</sup>Die Kriterien werden ausführlich im Beispiel auf der folgenden Seite erklärt.

Die 0,2 eV Energiefehler als Toleranz wurden gewählt, da sie in der Größenordnung der DFT-Fehler liegen.

#### Beispiel zur Bestimmung der Validitätskriterien

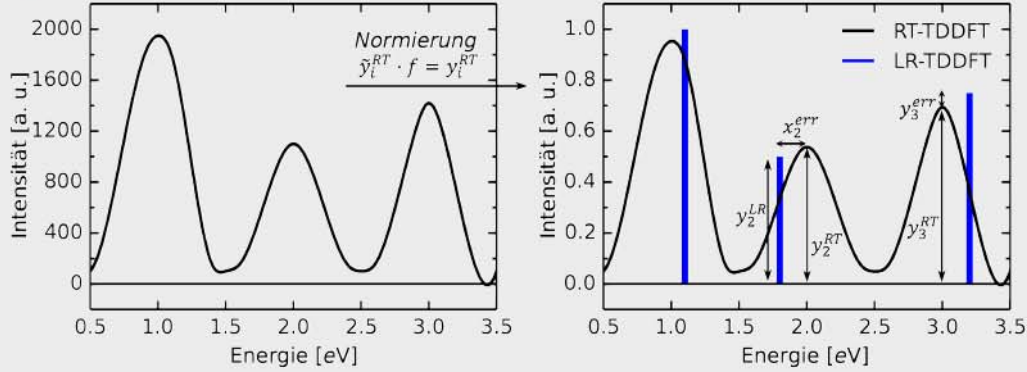


Abbildung: Graphische Veranschaulichung der Validitätskriterien.

- (1) Die Peak-Position ist weniger als 0,2 eV verschoben ( $x_i^{err}$ ); (2) Die Peak-Höhe weicht maximal 10 % von der LR-Höhe normiert auf die LR-Höhe ab ( $-10 \% \leq (y_i^{err}/y_i^{LR}) \cdot 100 \% \leq 10 \%$ ).

Um eine Fehlerabschätzung durchführen zu können (siehe rechte Abbildung), müssen die Intensitätswerte von LR- und RT-TDDFT mittels Faktor zueinander normiert werden. Betrachtet wird folgende Tabelle mit den drei Intensitäten aus dem abgebildeten Spektrum.

Tabelle: LR-Intensität  $y_i^{LR}$ , RT-Intensität  $\tilde{y}_i^{RT}$ , Intensitätsfehler vor der Korrektur  $\tilde{y}_i^{err}/y_i^{LR}$ , korrigierte RT-Intensität  $y_i^{RT} = f \cdot \tilde{y}_i^{RT}$ , korrigierter Intensitätsfehler  $y_i^{err}/y_i^{LR} \cdot 100 \%$ .

LR- Int.	RT- Int.	Int.-fehler (vor korr.)	RT- Int. (korr.)	Int.- fehler (korr.)
1	1950	1949	0,95	-4,7 %
0,5	1100	2199	0,54	7,5 %
0,75	1420	1892	0,69	-7,5 %

Der Normierungsfaktor  $f$  soll die LR- und RT-Intensität in die selbe Größenordnung bringen, d. h.  $y_i^{LR} \approx f \cdot \tilde{y}_i^{RT}$ . Der Intensitätsfehler wird dabei wie folgt berechnet:

$$\frac{\tilde{y}_i^{RT} - y_i^{LR}}{y_i^{LR}} = \frac{\tilde{y}_i^{err}}{y_i^{LR}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{y_i^{RT} - y_i^{LR}}{y_i^{LR}} = \frac{y_i^{err}}{y_i^{LR}}$$

Der maximale Intensitätsfehler ergibt sich mit 2199 für  $i = 2$  und der minimale Fehler für  $i = 3$ . Mit dieser Information wird der Faktor  $f$  bestimmt:

$$f = \frac{2}{\frac{\tilde{y}_3^{RT}}{y_3^{LR}} + \frac{\tilde{y}_2^{RT}}{y_2^{LR}}} = \frac{2}{\frac{1420}{0,75} + \frac{1100}{0,5}} = 4,89 \cdot 10^{-4}$$



Nach Normierung der RT-Werte wird der korrigierte Intensitätsfehler bestimmt. Anhand der Tabelle würden alle Werte die Spezifikation von  $-10 \% \leq (y_i^{err}/y_i^{LR}) \cdot 100 \% \leq 10 \%$  erfüllen, da sie maximal 7,5 % von den LR-Werten abweichen. Dieses fiktive Beispiel stellt einen positiven Test dar. Der gewählte Zeitschritt führt zu kleineren Fehlern. Im daran anschließenden Test, würde der Zeitschritt weiter vergrößert werden und die Spektren erneut verglichen. Dies wird wiederholt, bis eines der Validitätskriterien erstmals verletzt wird.

Der Spektralbereich von 0 bis 32 eV wurde gewählt, um eine ausreichende Anzahl an Peaks für den Vergleich von LR- und RT-TDDFT zu erhalten. Die physikalische Interpretation und die Fähigkeit der Grundzustands-DFT zur Beschreibung von Peaks weit oberhalb der Ionisationsenergie der jeweiligen Moleküle soll hier nicht zur Diskussion stehen.

Die Maximierung des Zeitschritts soll die Grenzen der numerischen Stabilität ausreizen, um für zukünftige Berechnungen eine Orientierung für mögliche Zeitschritte zu geben. Da die Zeitschritte jedoch auch von der verwendeten Basis abhängen, ist diese Analyse nur für diesen Basissatz und Funktional zu verstehen. Es bedarf weiterer Evaluierungen für andere Basissätze und Funktionale. Im konkreten Fall empfiehlt es sich, einen derartigen Konvergenztest für das jeweilige Problem in zukünftigen Anwendungen des Programms durchzuführen.

Tabelle 7.2: Maximaler Zeitschritt  $\Delta t$  in [as] in Abhängigkeit vom Molekülsystem, der Methode (SCF/PC) und der Ordnung der MAGNUS-Entwicklung (2. Ord.: M2, 4. Ord.: M4). PBE-Funktional, SVP-Basis, Konvergenzkrit.:  $10^{-6}$  (bzw.  $10^{-8}$  in Klammern). Der Gesamtmittelwert beträgt 15 as.

$\Delta t$ [as]	H <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		HF		CO		H <sub>2</sub> O		Mittel	
	SCF	PC	SCF	PC	SCF	PC	SCF	PC	SCF	PC	SCF	PC	SCF	PC
M2	13 (15)	15	16 (19)	19	17 (21)	21	17 (21)	14	11 (16)	11	14 (21)	16	15 (19)	16
M4	11 (12)	19	16 (16)	16	22 (22)	17	14 (17)	13	12 (21)	9	12 (13)	16	14 (17)	15

Ein Nebeneffekt der RT-Näherung ist, dass die spektrale Auflösung durch den Zeitschritt limitiert ist. Wenn ein Molekül beispielsweise eine spektrale Bandbreite von  $\omega_{\max}$  besitzt, ist der maximal mögliche Zeitschritt  $\Delta t_{theo} = \pi/\omega_{\max}$ . Analog gilt für die Betrachtung eines Spektralbereiches von 0 bis 32 eV, dass ein theoretisch maximaler Zeitschritt von 65 as ( $\Delta t_{theo} = \pi/\omega_{\max} = \pi/32 \text{ eV} \approx 65 \text{ as}$ ) nicht überschritten werden sollte. Diese Beziehung ergibt sich aus dem Abtasttheorem.

In Tabelle 7.2 sind die maximalen Zeitschritte, die obige Kriterien erfüllen, aufgelistet. Sie sind dabei den jeweiligen Methoden (SCF-Methode/PC-Schema), der jeweiligen Ordnung der MAGNUS-Reihe (zweiter/vierter Ordnung) und dem jeweiligen Molekül zugeordnet. Des Weiteren werden die Unterschiede für die Verwendung



unterschiedlicher Konvergenzkriterien dargestellt ( $10^{-6}/10^{-8}$ ).<sup>7</sup> Der maximal mögliche Zeitschritt zur Abbildung des Spektrums im Gesamtmittel beträgt etwa 15 as. Dieser Wert entspricht ca. 23 % (17 - 32 %) des theoretisch maximalen Zeitschritts und erfüllt damit das Auflösungskriterium für den angegebenen Spektralbereich.

Wird der maximal mögliche Zeitschritt in Abhängigkeit der Methode und Ordnung betrachtet, wird ersichtlich, dass die Werte nur leicht vom Gesamtmittel abweichen ( $\pm 1$  as). Es ist ersichtlich, dass das Predictor-Corrector (PC) Schema in Kombination mit der MAGNUS-Entwicklung zweiter Ordnung den größten Zeitschritt von 16 as ermöglicht. Wird jedoch die Genauigkeit der Methode erhöht (Konvergenzkriterium von  $10^{-6}$  auf  $10^{-8}$ ), so erreicht die SCF-Methode mit MAGNUS zweiter Ordnung den größten maximalen Zeitschritt ( $\Delta t_{\max} = 19$  as). Diese Verbesserung ist dem selbst-konsistenten Charakter der Methode zuzuschreiben. Während das PC-Schema lediglich einen Zyklus pro Zeitschritt durchführt, wird bei der SCF-Methode die Anzahl der Zyklen durch das Konvergenzkriterium bestimmt. Gerade bei Zeitschritten, in denen sich beispielsweise das elektrische Feld stark ändert, trägt dies zu einer Stabilisierung der Rechnung bei.

Werden die Werte bezüglich der Polarität der Moleküle gemittelt, ist der maximal mögliche Zeitschritt für unpolare Moleküle ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $\Delta t_{\max} = 17$  (18) as und für die polaren Moleküle (HF, CO)  $\Delta t_{\max} = 13$  (15) as. Der Einfluss der Polarität ( $\pm 2$  as) ist doppelt so groß wie der Einfluss der Methode/Ordnung ( $\pm 1$  as) auf den maximalen Zeitschritt.

Eine allgemeingültige Aussage für die optimale Wahl des Zeitschritts ist derzeit nicht möglich. Aufgrund der Ergebnisse sind 20 % des theoretisch maximalen Zeitschritts eine plausible erste Annahme für beliebige Moleküle.<sup>8</sup> Inwieweit sich diese Aussage auf andere Funktionale und Basissätze übertragen lässt, muss für den jeweiligen Anwendungsfall evaluiert werden.

Mit den vorangegangenen Schilderungen liegt die Annahme nahe, dass die SCF-Methode mit verringertem Konvergenzkriterium ( $10^{-8}$ ) eine kürzere Rechenzeit für eine vorgegebene Gesamtzeit benötigt, da etwa 16 % weniger Zeitschritte zur Berechnung benötigt werden ( $1 - (16 \text{ as})/(19 \text{ as}) \approx 16 \%$ ). Diese These wird in Abbildung 7.4 widerlegt.

Abbildung 7.4 stellt die Rechenzeit in Sekunden dar, die benötigt wird, um die Dichte 1 fs zu propagieren. Dabei wurde diese Zeit auf eine Basisfunktion (bf) normiert, um verschieden großen Moleküle unmittelbar miteinander vergleichen zu können. Das Predictor-Corrector (PC) Schema mit MAGNUS zweiter Ordnung (M2) ist

<sup>7</sup>Im folgenden jeweils als SCF6 und SCF8 bezeichnet.

<sup>8</sup>Bei Verwendung des PBE-Funktional und der SVP-Basis.

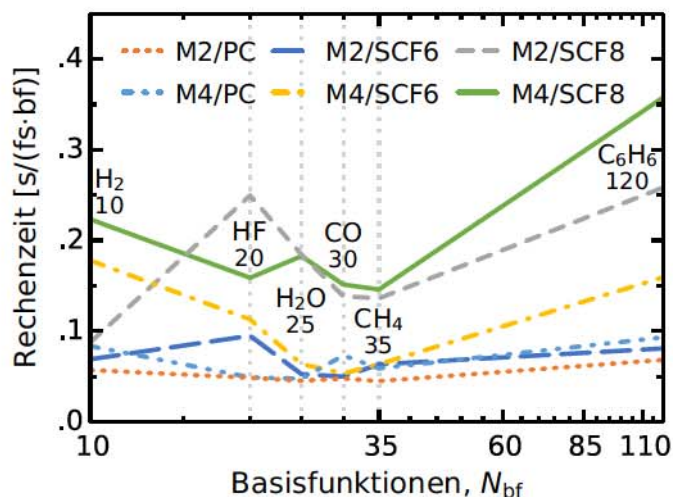


Abbildung 7.4: Rechenzeit aufgeschlüsselt nach der Methode (MAGNUS 2./4. Ord., PC/SCF-Methode, Konv.-krit.  $10^{-6}/10^{-8}$ ) normiert auf 1 fs Propagationszeit und eine Basisfunktion (zur besseren Vergleichbarkeit). Die Gesamtpropagationszeit für die Berechnung betrug 24 fs. Als Zeitschritt wurde der jeweils maximal mögliche der entsprechenden Methode und des entsprechenden Moleküls gewählt (siehe Tab. 7.2).

die schnellste Methode. Es folgt M2/SCF6 und M4/PC. Zwar mussten beispielsweise für die Propagation von einer Femtosekunde lediglich etwa 48 Zeitschritte mit der M2/SCF8 für das HF-Molekül gerechnet werden, während das M2/PC ganze 71 Zeitschritte benötigte, allerdings werden bei der SCF-Methode meist mehr als zwei Zyklen pro Zeitschritt durchlaufen. Somit wird die KOHN-SHAM-Matrix deutlich öfter als beim PC-Schema berechnet, was dazu führt, dass die Gesamtrechenzeit trotz der Einsparung an Zeitschritten steigt.

Es konnte gezeigt werden, dass für die SVP-Basis und das PBE-Funktional die effizienteste Berechnung mit Hilfe von MAGNUS 2. Ordnung und dem PC-Schema erzielt werden konnte.

### 7.3 Porphyrin-Moleküle als Anwendungsbeispiel für große Systeme

Neben den kleinen Molekülsystemen wurden darüber hinaus Berechnungen mit Tetraphenyl- (TPP,  $C_{44}H_{30}N_4$ ) und Zinkporphyrin (ZnP,  $C_{20}H_{12}N_4Zn$ ) durchgeführt (siehe Abb. 7.5).

Abgesehen von der Berechnung der spektralen Eigenschaften, wie bereits schon im vorangegangenen Abschnitt demonstriert, wurden zusätzlich *in situ* laserinduzierte



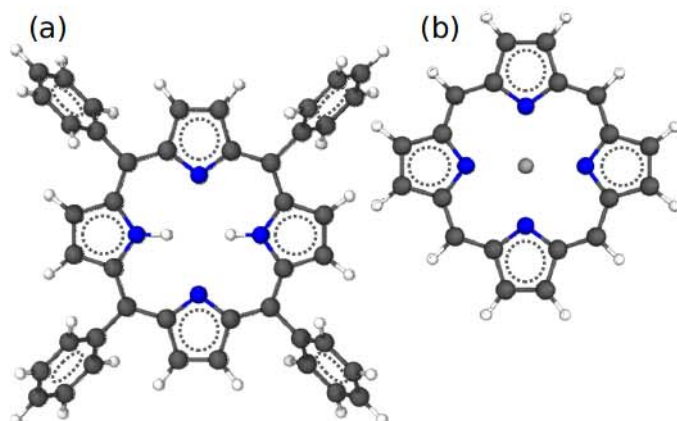


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung von (a) Tetraphenylporphyrin (TPP) und (b) Zinkporphyrin (ZnP). (H - weiß, C - grau, N - blau, Zn - hellgrau)

Dichteveränderungen berechnet. Die Absorptionsspektren wurden mit theoretischen Daten aus der LR-TDDFT und der Coupled Cluster Methode zweiter Ordnung (CC2), sowie mit experimentellen Messwerten verglichen.

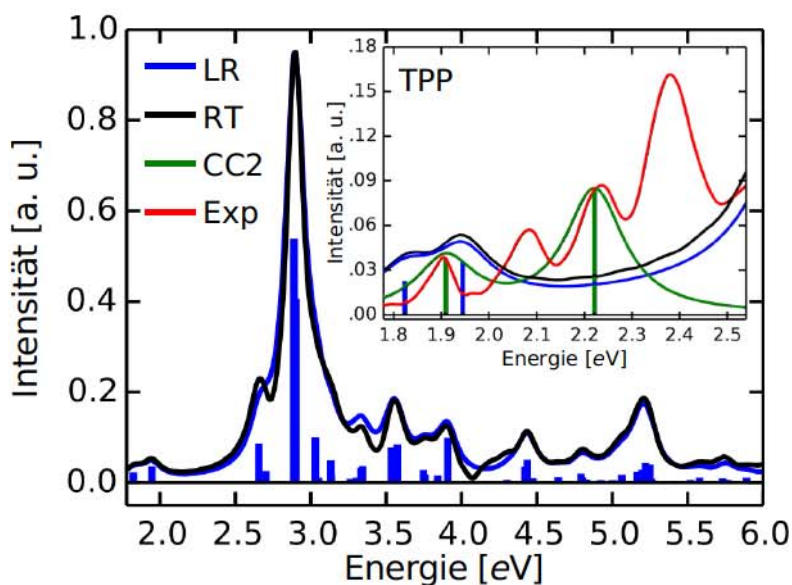


Abbildung 7.6: Berechnetes Tetraphenylporphyrin (TPP) Spektrum mittels RT-TDDFT (RT), LR-TDDFT (LR) und Coupled Cluster zweiter Ordnung (CC2) Methode. Vergleich mit experimentell ermitteltem Spektrum (EXP) [61]. Die Delta-Peaks der LR- und CC2-Methode wurden mit Hilfe der LORENTZ-Verteilung verbreitert.

Abbildung 7.6 zeigt das TPP Absorptionsspektrum bis zur Ionisationsenergie ( $\approx 6$  eV). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren der verschiedenen

Methoden auf den Soret-Peak (Exp.:  $E = 2.84$  eV,  $I = 95$  %, [61]) intensitätsnormiert und energiewerschohen. Die Energieverschiebung für RT- und LR-TDDFT ist dabei 0.16 eV und für CC2 0.24 eV. Die Delta-Peaks aus LR und CC2 wurden mit einer Halbwertsbreite von 0.15 eV LORENTZ-verbreitert, damit sie unmittelbar mit Experiment- und RT-TDDFT-Ergebnissen verglichen werden können. Es zeigt sich, dass das RT-Spektrum mit dem LR-Spektrum nahezu vollständig übereinstimmt ( $\Delta I < 4$  %). Allerdings sind im Experiment vier niederenergetische Peaks zu sehen, von denen lediglich zwei im RT- und LR-Spektrum zu sehen sind. Um die Berechnung in einen größeren Kontext zu setzen, wurde das Spektrum zusätzlich mit der Coupled-Cluster Methode zweiter Ordnung (CC2) berechnet. Diese weist eine höhere Genauigkeit bei erheblich erhöhtem Rechenaufwand auf. Auch hier zeigen sich zwei niederenergetische Peaks.

Die Entstehung der vier experimentellen Peaks wird seit vielen Jahren diskutiert und wurde erstmals durch Gouterman [62] 1961 mit dem vier-Orbital-Modell beschrieben. Die vier Peaks werden zum sogenannten Q-Band zusammengefasst. Dabei werden die einzelnen Peaks vom nieder- zum höchstenergetischsten als  $Q_x(0-0)$ ,  $Q_x(0-1)$ ,  $Q_y(0-0)$  und  $Q_y(0-1)$  bezeichnet. Alle Anregungen im Q-Band resultieren aus verbotenen Übergängen und sollten eigentlich nicht im Spektrum auftreten. Aufgrund von Molekülschwingungen werden die verbotenen Übergänge teilweise erlaubt und die Q-Bänder mit ihrer niedrigen Intensität treten in Erscheinung.  $Q_x(0-0)$  wird mit der NH-HN-Achse des TPP-Moleküls in Verbindung gebracht und  $Q_y(0-0)$  mit der dazu senkrechten Achse (siehe Abb. 7.5).  $Q_x(0-0)$  und  $Q_y(0-0)$  zeigen Feinstruktur-Schwingungen, die wiederum in zwei weiteren Peaks  $Q_x(0-1)$  und  $Q_y(0-1)$  resultieren.  $Q_x(0-0)$  und  $Q_y(0-0)$  können mit Hilfe der theoretischen Methoden abgebildet werden. Es zeigt sich, dass die CC2-Methode die Peakpositionen besser abbilden kann. Bei der RT- bzw. LR-Methode ist der  $Q_y(0-0)$ -Peak zu stark nach links zu niederenergetischen Werten verschoben.  $Q_x(0-1)$  und  $Q_y(0-1)$  werden von Minaev et al. [63] dem FRANK-CONDON- und HERZBERG-TELLER-Effekt zugeordnet, welche in dieser Arbeit nicht berechnet wurden.

Eine weitere Eigenschaft, die mit RT-TDDFT bestimmt werden kann, ist die Änderung der Elektronendichte  $\rho$ , die durch ein externes elektrisches Feld induziert wird. Zur Vergleichbarkeit mit anderen Implementierungen wurde Zinkporphyrin mit einem Laserpuls angeregt, wie im Artikel von Lopata et al. [3]. In Abbildung 7.7 werden die Ergebnisse verglichen und stimmen weitestgehend überein. Unterschiede im Absorptionsspektrum ergeben sich aus der Verwendung unterschiedlicher Funktionale (hier PBE; Ref. B3LYP) und Basissätze (hier SVP; Ref. 6-31G für H, C, N und Stuttgart RSC 1997 effektives Kernpotential für Zn). Aus den Dichteplots wird ersichtlich, dass die Zeit, die die Dichte benötigt, um vom linken Rand des Moleküls



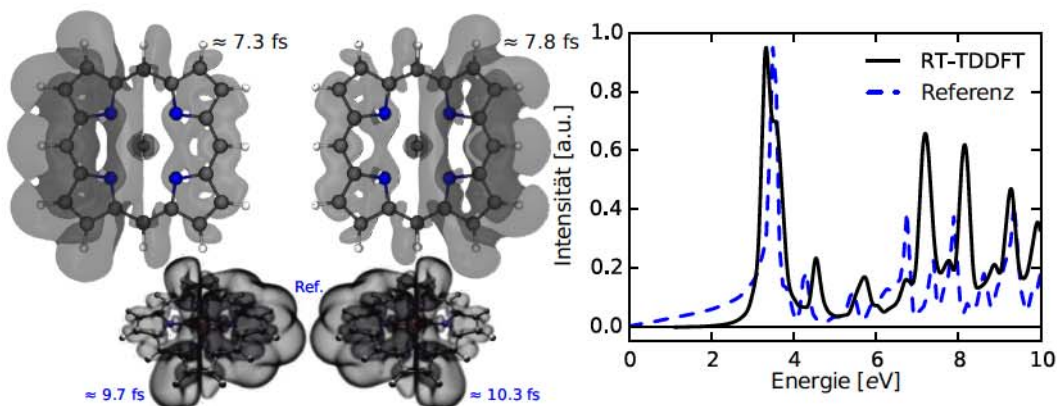


Abbildung 7.7: Isofläche der Dichteänderung  $\rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, 0) = 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$  des Zinkporphyrin-Moleküls aufgrund der externen Anregung mittels Laserpuls. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von Lopata et al. [3] mit dargestellt.

zum rechten Rand zu propagieren, ungefähr gleich ist ( $\approx 0.5$  bis  $0.6 \text{ fs}$ ).

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Systeme dienen der Veranschaulichung der Anwendungsmöglichkeiten von RT-TDDFT für große Systeme. UV-Spektren im lineare Regime wurden berechnet, um sie mit LR-TDDFT-Resultaten zu vergleichen. Damit konnte sichergestellt werden, dass die Implementierung für den Grenzfall der schwachen Anregung dieselben Ergebnisse liefert. Neben den hier gezeigten UV-Spektren für schwache Anregungen können mit RT-TDDFT auch UV-Spektren berechnet werden, die die gesamte nicht-lineare Antwort enthalten.

Das zweite Beispiel zeigte die Anwendungsmöglichkeiten zur Echtzeit-Beobachtung der Dichte-Antwort auf externe Felder. Höhere Amplituden können genutzt werden, um nicht-lineare Effekte *in situ* zu untersuchen. Weitere elektrische Felder sind bereits implementiert (z. B. GAUSS-Pulse, Stufenfunktionen) und können ebenfalls zur Analyse des Elektronendichte-Verhaltens herangezogen werden. Damit stellt die RT-TDDFT ein umfassendes Tool zur Untersuchung von nicht-linearen Wechselwirkungen von elektrischen Feldern und großen Molekülsystemen dar.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine neue Implementierung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie in Echtzeit (*engl.* real-time time-dependent density functional theory, RT-TDDFT) vorgestellt. Die Propagation der Dichte erfolgte hierbei entweder selbstkonsistent (*engl.* self consistent field, SCF) oder unter Verwendung des Predictor-Corrector (PC) Schemas. Der Zeitentwicklungsoperator, der für diese Propagation benötigt wird, wurde in zweiter und vierter Ordnung nach MAGNUS genähert.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Diagonalisierung zur Bestimmung des Exponenten im Zeitentwicklungsoperator verwendet. Ein Vorteil dieser Implementierung liegt darin, dass die Berechnung des Exponenten analytisch exakt behandelt wird und außerdem rechen-effizienter als die Berechnung des Exponenten über Serienentwicklungen skaliert. Durch die analytisch exakte Behandlung werden numerische Fehler reduziert, wodurch die Zeitschritte vergrößert werden können. Somit wird die Rechenzeit weiter verkürzt. Des Weiteren wurden die dreifachen Matrix-Multiplikationen ( $V\lambda V^{-1}$ ) zur symmetrischen Matrix-Multiplikation ( $AA^T$ ) umgewandelt. Dies führte zu einer Halbierung der Rechenzeit und durch die Symmetrie erhöht sich außerdem die numerische Stabilität.

Bei der Implementierung der Zeitentwicklung der Dichtematrix wurde in jedem Schritt der Zeitentwicklungsoperator gespeichert, statt, wie in der Literatur, die Dichtematrix. Diese Änderung führt dazu, dass die für die Propagation wichtige Unitärität des Zeitentwicklungsoperators überprüft und gewährleistet werden kann. Darüber hinaus wurden auch hier die dreifachen Matrix-Multiplikationen ( $UDU^\dagger$ ) durch geschickte Zerlegung in die symmetrische Matrix-Multiplikation ( $MM^\dagger$ ) überführt. Dies erhöht auch hier die numerische Stabilität und reduziert die Rechenzeit weiter.

Um den zeitbestimmenden Schritt der Berechnung zu finden, wurde die jeweilige Rechenzeit der unterschiedlichen Routinen für verschieden-dimensionale Molekülsysteme bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die Berechnung der KOHN-SHAM (KS) Matrix am umfangreichsten ist. Zum Beispiel ist sie bei einem Diamant-Cluster



mit 4610 Basisfunktionen für 95 % der Rechenzeit der RT-TDDFT-Schleife verantwortlich. Im Gegensatz dazu benötigt die Erzeugung des Zeitentwicklungsoperators nur 2.5 % der Gesamtrechenzeit. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Bemühungen zur Beschleunigung der Berechnung des Zeitentwicklungsoperators nicht zielführend sind. Es ist von größerem Nutzen die Berechnung der KS-Matrix zu beschleunigen, beispielsweise mit der Resolution of Identity (RI) Methode und der Continious Fast Multipole Methode (CFMM), welche in dieser Arbeit verwendet wurden. Viel mehr führt die Näherung des Zeitentwicklungsoperators zu einer Reduzierung der Genauigkeit und resultiert somit in einer Verringerung des Zeitschritts. Dadurch erhöht sich wiederum die Zahl der KS-Matrix-Berechnungen, was die Gesamtrechenzeit verlangsamt.

In einem Testsatz verschiedener, kleiner Moleküle wurde der Einfluss der gewählten Methode, der MAGNUS-Ordnung und der Polarität der Systeme auf den maximal möglichen Zeitschritt bestimmt. Es zeigte sich, dass die Methoden (PC-Schema oder SCF-Methode) bzw. Näherungen (MAGNUS zweiter oder vierte Ordnung) einen relativ kleinen Einfluss auf den Zeitschritt hatten. Zum Beispiel war mit der Kombination von MAGNUS zweiter Ordnung mit der PC-Schema eine Vergrößerung des Zeitschritts von 6.7 % möglich und bei Verwendung von MAGNUS vierter Ordnung mit der SCF-Methode musste ein um 6.7 % verringerter Zeitschritt verwendet werden.<sup>1</sup> Die Polarität der Moleküle hatte dagegen einen größeren Einfluss. Je größer die Polarität, desto kleiner musste der Zeitschritt gewählt werden. Im vorliegenden Fall ist er etwa 13.3 % niedriger als der Durchschnitt des Testsatzes. Der mittlere maximale Zeitschritt lag bei etwa 23 % des theoretischen maximalen Zeitschritts. Dies könnte ein erster Anhaltspunkt für die Findung eines passenden Zeitschritts für jedes beliebige System sein. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass das hier vorgestellte Testset relativ klein ist. Die Berechnungen wurden mit dem PBE Funktional und dem SVP Basissatz durchgeführt. Wie sich andere Funktionale und Basissätze verhalten, kann nicht beurteilt werden.

Wird die Gesamtrechenzeit betrachtet, so ist die Kombination von MAGNUS zweiter Ordnung mit der PC-Schema am effizientesten, gefolgt von MAGNUS zweiter Ordnung mit der SCF-Methode, sowie MAGNUS vierter Ordnung mit der PC-Schema.

Abschließend wurden die Berechnung der UV-Absorptionsspektren sowie die Echtzeit-Dichte-Abbildungen für Moleküle der Porphyrin-Gruppe gezeigt. Dies diente der Veranschaulichung der Anwendbarkeit für große Systeme. Die Ergebnisse wurden dabei mit Theorie und Experiment verglichen, um die Genauigkeit des Algorithmus zu demonstrieren.

---

<sup>1</sup>Die prozentualen Werte beziehen sich jeweils auf den Mittelwert aller Methoden, Näherungen und Polaritäten.







# Anhang A

## Vektor- und Skalarpotential

In diesem Anhang wird gezeigt, dass  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  und  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \dot{\mathbf{A}}$  für ein beliebiges Vektor-  $\mathbf{A}$  und Skalarpotential  $\varphi$  die MAXWELL-Gleichungen  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  und  $\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$  erfüllen.

### A.1 Magnetische Flussdichte $\mathbf{B}$

$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ , wenn  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial y} A_z - \frac{\partial}{\partial z} A_y \\ \frac{\partial}{\partial z} A_x - \frac{\partial}{\partial x} A_z \\ \frac{\partial}{\partial x} A_y - \frac{\partial}{\partial y} A_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Gleichung A.1 in  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{B} &= \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial y} A_z - \frac{\partial}{\partial z} A_y \\ \frac{\partial}{\partial z} A_x - \frac{\partial}{\partial x} A_z \\ \frac{\partial}{\partial x} A_y - \frac{\partial}{\partial y} A_x \end{pmatrix} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial y} A_z - \frac{\partial}{\partial z} A_y \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial}{\partial z} A_x - \frac{\partial}{\partial x} A_z \right) + \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial}{\partial x} A_y - \frac{\partial}{\partial y} A_x \right) \equiv 0 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Unter Verwendung des Satzes von SCHWARZ:

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} f(x, y) = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} f(x, y) \quad (\text{A.3})$$

### A.2 Elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$

$\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$ , wenn  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \dot{\mathbf{A}}$ :

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \dot{\mathbf{A}} = -\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x}\varphi \\ \frac{\partial}{\partial y}\varphi \\ \frac{\partial}{\partial z}\varphi \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \dot{A}_x \\ \dot{A}_y \\ \dot{A}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Gleichung A.4 in  $\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$ :

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x}\varphi + \dot{A}_x \\ \frac{\partial}{\partial y}\varphi + \dot{A}_y \\ \frac{\partial}{\partial z}\varphi + \dot{A}_z \end{pmatrix} \\ &= -\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial}{\partial z}\varphi + \dot{A}_z \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial}{\partial y}\varphi + \dot{A}_y \right) \\ \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial}{\partial x}\varphi + \dot{A}_x \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial z}\varphi + \dot{A}_z \right) \\ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial y}\varphi + \dot{A}_y \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial}{\partial x}\varphi + \dot{A}_x \right) \end{pmatrix} \\ &= -\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial y}\dot{A}_z - \frac{\partial}{\partial z}\dot{A}_y \\ \frac{\partial}{\partial z}\dot{A}_x - \frac{\partial}{\partial x}\dot{A}_z \\ \frac{\partial}{\partial x}\dot{A}_y - \frac{\partial}{\partial y}\dot{A}_x \end{pmatrix} \equiv -\dot{\mathbf{B}} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Unter Verwendung des Satzes von SCHWARZ (Gl. A.3).



# Anhang B

## Mathematische Grundlagen

Die hier dargestellten mathematischen Grundlagen dienen unterstützend zum Verständnis der Beweise und Herleitungen dieser Arbeit und sind der „Mathematischen Formelsammlung“ von Lothar Papula [64] entlehnt.

### B.1 Rechenregeln für den Nabla-Operator $\nabla$

Ist  $\varphi$  ein differenzierbares Skalarfeld und sind  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  differenzierbare Vektorfelder, so gilt:

$$\nabla \cdot (\varphi \mathbf{A}) = \varphi \nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla \varphi \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{B}) \quad (\text{B.2})$$

### B.2 Totales Differential

Das totale (oder auch vollständige) Differential einer Funktion  $f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n)$  lautet:

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (\text{B.3})$$

#### B.2.1 Verallgemeinerte Kettenregel

Betrachtet wird zunächst eine Funktion  $f(x, y)$ , die lediglich von zwei unabhängigen Variablen  $x(t)$  und  $y(t)$  abhängt. Dabei hängen  $x$  und  $y$  von einer dritten Variable  $t$  ab. Damit ist auch  $f(x, y)$  eine sogenannte zusammengesetzte, verkettete oder mittelbare Funktion der Variable  $t$ . Die Ableitung von  $f(x, y)$  nach der Variable  $t$  wird nach der verallgemeinerten Kettenregel erhalten:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dt} \quad \text{oder} \quad \frac{df}{dt} = \nabla_x f \cdot \dot{x} + \nabla_y f \cdot \dot{y} \quad (\text{B.4})$$

**Verallgemeinerung von Gl. (B.4) für den dreidimensionalen, zeitabhängigen Fall:**

$$\begin{aligned}\frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \frac{dt}{dt} \quad \text{oder} \quad \frac{df}{dt} = \nabla f \cdot \dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial f}{\partial t} \\ &= \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial t}\end{aligned}\tag{B.5}$$

Für eine Funktion  $f(\mathbf{r}, t)$ , mit  $\mathbf{r}(t) = (x(t), y(t), z(t))^T$ .

## B.3 Numerische Integration mittels Gauß-Legendre-Quadratur

Die folgenden Grundlagen sind an das Skript „Numerische Mathematik“ von Prof. Dr. Simeon [65] angelehnt.

Bei der GAUSS-Quadratur werden nicht nur die Wichtungsfaktoren  $w_i$ , sondern auch die Stützstellen  $x_i$  so gewählt, dass

$$\int_{-1}^1 p(x) dx = \sum_{i=1}^n w_i \cdot p(x_i) \quad \forall p \in \mathbb{P}_{2n-1}\tag{B.6}$$

für alle Polynome  $p(x)$  vom Grad  $\leq 2n-1$  gilt. Damit unterscheidet sich die GAUSS-Quadratur grundlegend von der Trapez-Regel und anderen NEWTON-COTES-Formeln. Diese verwenden lediglich äquidistante Stützstellen und variieren die Gewichte entsprechend. Die Betrachtung des Intervalls  $[-1, 1]$  ist dabei keine Beschränkung der Allgemeinheit, da beliebige Integrale im Intervall  $[a, b]$  wie folgt dargestellt werden können:

$$\int_a^b f(t) dt = \frac{b-a}{2} \int_{-1}^1 f\left(\frac{b+a}{2} + \frac{b-a}{2}x\right) dx.\tag{B.7}$$

**Beispiel:**

Wie sind  $x_i$  und  $w_i$  mit  $n = 2$  zu wählen, sodass

$$\int_{-1}^1 p(x) dx = w_1 p(x_1) + w_2 p(x_2)\tag{B.8}$$

für alle Polynome vom Grad  $\leq 3 = 2n - 1$  gilt?

Werden die Polynome  $x^0 = 1$ ,  $x^1 = x$ ,  $x^2$  und  $x^3$  in Gleichung (B.8) eingesetzt, so ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$w_1 + w_2 = \int_{-1}^1 1 \, dx = 2, \quad (\text{B.9a}) \quad w_1 x_1 + w_2 x_2 = \int_{-1}^1 x \, dx = 0, \quad (\text{B.9b})$$

$$w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 = \int_{-1}^1 x^2 \, dx = \frac{2}{3}, \quad (\text{B.9c}) \quad w_1 x_1^3 + w_2 x_2^3 = \int_{-1}^1 x^3 \, dx = 0. \quad (\text{B.9d})$$

Dieses Gleichungssystem mit vier Unbekannten ist eindeutig lösbar: Gleichung (B.9b) wird mit  $x_1^2$  multipliziert und anschließend wird davon Gleichung (B.9d) subtrahiert:

$$w_2 x_1^2 x_2 - w_2 x_2^3 = 0 \quad \rightarrow \quad x_1^2 = x_2^2 \quad (\text{B.10})$$

Da sich keine Stützstellen am selben Ort befinden sollten, muss  $x_1 = -x_2$  gelten. Wird dies wiederum in Gleichung (B.9b) eingesetzt, ergibt sich  $w_1 = w_2$ . Mit Gleichung (B.9a) wird der Wert von  $w_1 = w_2 = 1$  bestimmt und mit Hilfe von Gleichung (B.9c) werden letztendlich die Werte von  $x_1 = -\frac{1}{\sqrt{3}}$  und  $x_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}$  erhalten.

Dieses Beispiel zeigt, dass die GAUSS-Quadratur lediglich zwei Stützstellen benötigt, um Polynome bis zum dritten Grad exakt zu integrieren. Die Faßregel kann Polynome ebenfalls exakt abbilden, benötigt jedoch drei Stützstellen. Sie ist die NEWTON-COTES-Formel für Polynome dritten Grades:

$$\int_a^b p(x) \, dx = \frac{b-a}{6} \left( p(a) + 4p\left(\frac{a+b}{2}\right) + p(b) \right). \quad (\text{B.11})$$

Die Stützstellen für GAUSS-Quadraturen höherer Ordnung werden jedoch nicht durch das Lösen entsprechender Gleichungssysteme (wie im Beispiel) gefunden, sondern entsprechen den Nullstellen der LEGENDRE-Polynome:

$$L_n(x) = N \frac{n!}{(2n)!} \cdot \frac{d^n}{dx^n} \left[ (x^2 - 1)^n \right], \quad (\text{B.12})$$

wobei  $N$  der Normierungsfaktor ist ( $\int_{-1}^1 L_n^2(x) \, dx = 1$ ). Die LEGENDRE-Polynome ergeben sich aus der Bedingung, dass

$$\int_{-1}^1 p(x) \, dx = \int_{-1}^1 q(x) \cdot L_n(x) \, dx = \int_{-1}^1 q(x) \cdot (x - x_1) \cdot \dots \cdot (x - x_n) \, dx = 0 \quad (\text{B.13a})$$

$$\int_{-1}^1 p_2(x) \, dx = \int_{-1}^1 q(x) \cdot L_2(x) \, dx = \int_{-1}^1 (m \cdot x + n) \cdot (x - x_1) \cdot (x - x_2) \, dx = 0. \quad (\text{B.13b})$$



Dabei ist das Polynom  $q$  vom Grad  $n - 1$ . Zum besseren Verständnis ist Gleichung (B.13b) als Bedingung für obiges Beispiel angeführt ( $n = 2$ ). Wenn Gleichung (B.6) für alle Polynome vom Grad  $2n - 1$  gelten soll, so muss sie auch für die Polynome  $p \in \mathbb{P}_{2n-1}$  und  $p_2 \in \mathbb{P}_3$  gelten. Da die Summendarstellung auf der rechten Seite von Gleichung (B.6) eine Null liefert, muss auch das Integral der linken Seite für  $p$  und  $p_2$  verschwinden. Eben diese Bedingung ist in den Gleichungen (B.13a) und (B.13b) dargestellt und eindeutig durch die LEGENDRE-Polynome aus Gleichung (B.12) erfüllt.

Zur Veranschaulichung sind im Folgenden und in Abbildung B.1 die LEGENDRE-Polynome  $n = 1 - 4$  mit Normierungsfaktor  $N = 1$  dargestellt:

$$n = 1 : L_1(x) = x, \quad (B.14a) \quad n = 2 : L_2(x) = x^2 - \frac{1}{3}, \quad (B.14b)$$

$$n = 3 : L_3(x) = x^3 - \frac{3}{5}x, \quad (B.14c) \quad n = 4 : L_4(x) = x^4 - \frac{6}{7}x^2 + \frac{3}{35}. \quad (B.14d)$$

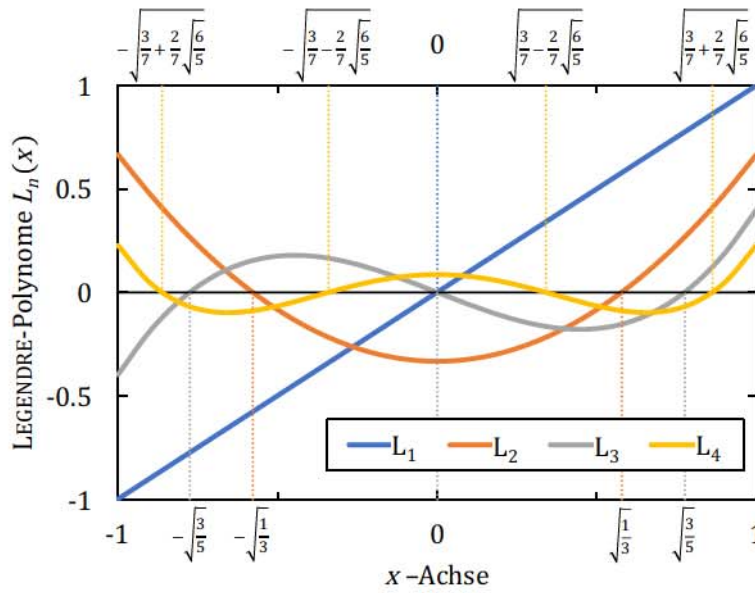


Abbildung B.1: LEGENDRE-Polynome  $L_n$  ( $n = 1 - 4$ ) und entsprechende Stützstellen.

Die Gewichte  $w_i$  zu den Stützstellen  $x_i$  werden mittels LAGRANGE-Interpolation gefunden. Dabei wird die zu integrierende Funktion  $p(x)$  auf dem entsprechenden Intervall interpoliert:

$$p(x) \approx \sum_{i=1}^n l_i(x) \cdot p(x_i) = \tilde{p}(x), \quad \text{mit} \quad l_i(x) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \quad (B.15)$$

**Beispiel:**

Die LAGRANGE-Interpolation wird am Beispiel der Sinc-Funktion betrachtet:

$$p(x) = \frac{\sin(4\pi x)}{4\pi x}$$

für  $n = 1 - 4$  ergeben sich die Stützstellen wie in Abbildung B.1 dargestellt:

$$n = 1: \quad x_1 = 0 \quad n = 2: \quad x_{1/2} = \mp \frac{1}{\sqrt{3}} \quad n = 3: \quad x_{1/3} = \mp \sqrt{\frac{3}{5}}, \quad x_2 = 0$$

$$n = 4: \quad x_{1/2} = -\sqrt{\frac{3}{7} \pm \frac{2}{7}\sqrt{\frac{6}{5}}}, \quad x_{3/4} = \sqrt{\frac{3}{7} \mp \frac{2}{7}\sqrt{\frac{6}{5}}}$$

Die LAGRANGE-Polynome werden dann mit Gleichung (B.15) bestimmt:

$$n = 1: \quad l_1 = 1 \quad n = 2: \quad l_{1/2} = \frac{1}{2}(1 \mp \sqrt{3}x) \quad n = 3: \quad l_{1/3} = \frac{5}{6}x^2 \mp \sqrt{\frac{5}{12}}x, \quad l_2 = 1 - \frac{5}{3}x^2$$

$$n = 4: \quad l_1 \approx -0.1 + 0.1x + 0.8x^2 - 0.9x^3,$$

$$l_2 \approx 0.6 - 1.7x - 0.8x^2 + 2.3x^3,$$

$$l_3 \approx 0.6 + 1.7x - 0.8x^2 - 2.3x^3,$$

$$l_4 \approx -0.1 - 0.1x + 0.8x^2 + 0.9x^3$$

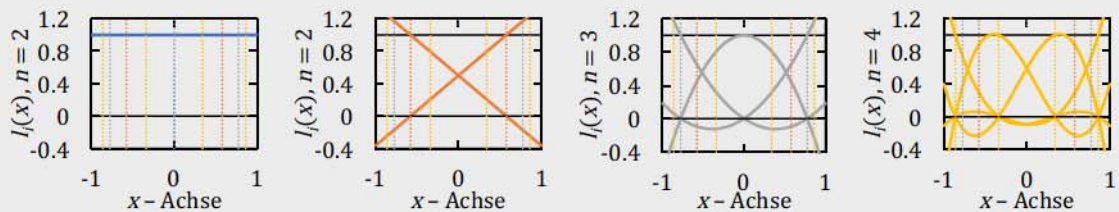


Abbildung: LAGRANGE-Polynome für GAUSSsche Stützstellen mit  $n = 1 - 4$ .

Eine Eigenschaft der LAGRANGE-Polynome  $l_i$  ist, dass sie an einer der  $n$  Stützstellen den Wert eins annehmen und an allen anderen Stützstellen null sind (siehe Abbildung, oben). Dadurch ergibt sich bei der Zusammenführung zur Interpolationsfunktion  $\tilde{p}(x)$  aus Gleichung (B.15) immer eine Funktion, die an den Stützstellen exakt den Funktionswert der zu interpolierenden Funktion  $p(x)$  besitzt (siehe Abbildung, unten).

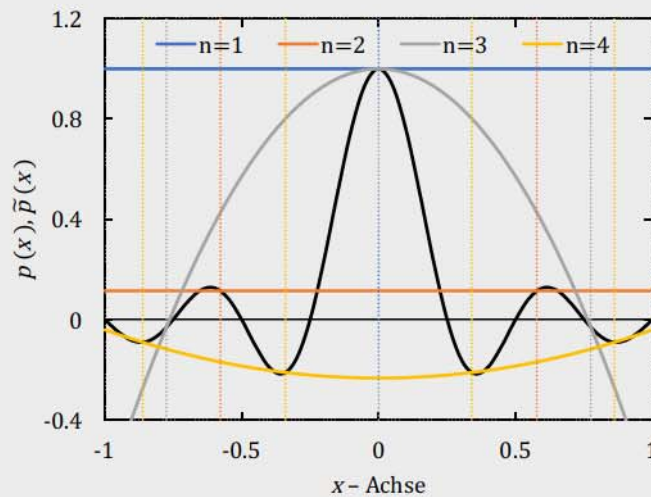


Abbildung: Sinc-Funktion  $p(x)$  und Interpolationsfunktionen  $\tilde{p}(x)$  für GAUSSsche Stützstellen mit  $n = 1 - 4$ .

Die Sinc-Funktion wird hier nicht ausreichend durch die Interpolationsfunktionen abgebildet. Dies war jedoch nicht die Intention des Beispiels. Vielmehr soll es zum besseren Verständnis der LAGRANGE-Polynome und ihrer Eigenschaften beitragen.

Abschließend wird anstelle von  $p(x)$  die Interpolationsfunktion  $\tilde{p}(x)$  aus Gleichung (B.15) integriert:

$$\int_{-1}^1 p(x) dx \approx \int_{-1}^1 \left[ \sum_{i=1}^n l_i(x) \cdot p(x_i) \right] dx = \sum_{i=1}^n \left[ \int_{-1}^1 l_i(x) dx \right] p(x_i) = \sum_{i=1}^n w_i \cdot p(x_i) \quad (\text{B.16})$$

### Beispiel:

Betrachtet wird erneut der Fall  $n = 2$ . Bestimmt werden dieses Mal die Stützstellen  $x_i$  und Gewichte  $w_i$  mit den LEGENDRE- und LAGRANGE-Polynomen aus den Gleichungen (B.12) und (B.16). Die Stützstellen sind die Nullstellen des  $n$ -ten LEGENDRE-Polynoms ( $L_n(x) \stackrel{!}{=} 0$ ). Für  $n = 2$  gilt

$$\begin{aligned} L_2(x) &= \frac{2!}{(2 \cdot 2)!} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \left[ (x^2 - 1)^2 \right] \stackrel{!}{=} 0 \\ &= \frac{1}{12} \cdot \frac{d}{dx} \left[ 4x \cdot (x^2 - 1) \right] \\ &= \frac{1}{12} \cdot \left[ 4 \cdot (x^2 - 1) + 4x \cdot 2x \right] \\ &= x^2 - \frac{1}{3}, \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

wobei  $N = 1$  gewählt wurde. Der Normierungsfaktor hat keinen Einfluss auf die Position der Nullstellen.



Aus Gleichung (B.17) ergeben sich die Nullstellen  $x_{1/2} = \mp 1/\sqrt{3}$ . Die entsprechenden Gewichte werden dann aus den zugehörigen LAGRANGE-Polynomen bestimmt:

$$l_1(x) = \frac{x - x_2}{x_1 - x_2} = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{3}x), \quad l_2(x) = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{3}x)$$

Damit ergeben sich  $w_1$  und  $w_2$ :

$$w_1 = \int_{-1}^1 l_1(x) dx = \int_{-1}^1 \frac{1}{2}(1 - \sqrt{3}x) dx = \frac{1}{2} \left( x - \frac{\sqrt{3}x^2}{2} \right) \Big|_{-1}^1 = 1$$

$$w_2 = \int_{-1}^1 l_2(x) dx = 1$$

### B.3.1 Numerische Integration von Doppelintegralen

Die numerische Integration von Doppelintegralen wird im Folgenden an der Beispielfunktion

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t'} [\mathcal{F}(t''), \mathcal{F}(t')] dt'' dt' \quad (\text{B.18})$$

durchgeführt, da diese Funktion mit den entsprechenden Integrationsgrenzen in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

Zunächst werden die entsprechenden Stützstellen  $t_i$  und  $t_j$  mit Hilfe der LEGENDRE-Polynome gefunden. Dies ist ausführlich im vorangegangenen Abschnitt B.3 beschrieben (S. 70). Durch LAGRANGE-Interpolation werden anschließend die Funktionen  $\mathcal{F}(t'')$  und  $\mathcal{F}(t')$  genähert (siehe Gleichung (B.15)):

$$\mathcal{F}(t'') \approx \sum_{i=1}^n l_i(t'') \cdot \mathcal{F}(t_i) \quad (\text{B.19a})$$

$$\mathcal{F}(t') \approx \sum_{j=1}^n l_j(t') \cdot \mathcal{F}(t_j) \quad (\text{B.19b})$$

Zuletzt werden anstelle von  $\mathcal{F}(t'')$  und  $\mathcal{F}(t')$  die Interpolationsfunktionen integriert:

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t'} [\mathcal{F}(t''), \mathcal{F}(t')] dt'' dt' &\approx \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t'} \left[ \sum_{i=1}^n l_i(t'') \cdot \mathcal{F}(t_i), \sum_{j=1}^n l_j(t') \cdot \mathcal{F}(t_j) \right] dt'' dt' \\ &= \sum_{i,j=1}^n \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t'} l_i(t'') \cdot l_j(t') dt'' dt' \cdot [\mathcal{F}(t_i), \mathcal{F}(t_j)] \\ &= \sum_{i,j=1}^n w_{ij} \cdot [\mathcal{F}(t_i), \mathcal{F}(t_j)] \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

So wird die finale Funktion, wie sie auch in Abschnitt 4.1.1 (S. 27) verwendet wurde, erhalten.

# Anhang C

## Atomare Einheiten

Das folgende Kapitel ist dem Buch „Modern Quantum Chemistry“ von A. Szabo und N. S. Ostlund [66] entlehnt.

Atomare Einheiten stellen ein nützliches Einheitensystem dar und werden vorrangig in der Atom- und Molekülphysik, sowie in der Theoretischen Chemie verwendet.

Um zu verstehen, woher die Einheit ihren Ursprung hat, betrachten wir zunächst die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung für das Wasserstoff-Atom in SI-Einheiten:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi, \quad (\text{C.1})$$

wobei  $\hbar$  das reduzierte PLANCKsche Wirkungsquantum ( $\frac{h}{2\pi}$ ),  $m_e$  die Elektronenmasse und  $-e$  die Elektronenladung ist. Zur Überführung dieser Gleichung in eine dimensionslose Form wird eine Koordinatentransformation  $(x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z')$  vollzogen:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \Psi' = E\Psi' \quad (\text{C.2})$$

Nun kann  $\lambda$  so gewählt werden, dass die Faktoren des kinetischen und potentiellen Energie-Operators gleich sind.

$$\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = E_H \quad (\text{C.3})$$

Hierbei ist  $E_H$  die atomare Einheit der Energie und heißt HARTREE. Durch Lösen von Gleichung (C.3) wird  $\lambda$  der BOHRsche Radius/die atomare Längeneinheit erhalten:

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \equiv a_0 \quad (\text{C.4})$$



Zuletzt wird die SCHRÖDINGER-Gleichung in ihrer dimensionslosen Form wie folgt geschrieben

$$E_H \left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \Psi' = E \Psi'$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \Psi' = E' \Psi', \quad (\text{C.5})$$

mit  $E' = E/E_H$ . Die Lösung dieser Gleichung für den Grundzustand des Wasserstoff-Atoms führt zu einer Energie  $E'$  von  $-0.5$  a.u.  $\equiv -0.5$  Hartree. In Tabelle C.1 sind die entsprechenden Umrechnungsfaktoren angegeben.

Tabelle C.1: Umrechnung von atomaren in SI-Einheiten bzw. in ausgewählte, gebräuchliche Einheiten

Physikalische Größe	Umrechnungsfaktor $x$	SI-Wert $x$	Wert $x$ in gebräuchlicher Einheit
Länge	$a_0$	$5.2918 \cdot 10^{-11} \text{ m}$	$5.2918 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$ $0.52918 \text{ Å}$
Masse	$m_e$	$9.1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	
Ladung	$e$	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	
Energie	$E_H$	$4.3597 \cdot 10^{-18} \text{ J}$	$27.211 \text{ eV}$ $2625.5 \text{ kJ/mol}$
Drehmoment	$\hbar$	$1.0546 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	
El. Dipolmoment	$ea_0$	$8.4784 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$	$2.5417 \text{ D}$
El. Polarisierbarkeit	$e^2 a_0^2 / E_H$	$1.6488 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \text{m}^2 / \text{J}$	
El. Feld	$E_H / (ea_0)$	$5.1422 \cdot 10^{-11} \text{ V/m}$	$51.422 \text{ V/Å}$

Hierbei wird der SI-Wert einer beliebigen Größe  $G$  aus ihrem entsprechenden Wert in atomaren Einheiten  $G'$  bestimmt durch:  $G = x G'$ .

Durch den Gebrauch von atomaren Einheiten vereinfachen sich auch andere quantenmechanische Gleichungen und Gleichungssysteme, wie beispielsweise die KOHN-SHAM-Gleichung. Außerdem werden durch die Verwendung von atomaren Einheiten alle physikalischen Größen in die gleiche Größenordnung gebracht und die Vorsätze der Maßeinheiten verschwinden. Dadurch verringern sich numerische Fehler, die beispielsweise durch mathematische Operationen zwischen sehr kleinen mit extrem großen Variablen zustande kommen.

# Anhang D

## Dyson-Reihe

Die folgenden Darlegungen sind dem „Quantenmechanik II“ Skripten von Prof. Dr. Gies [67] und Prof. Dr. Wipf [68] entlehnt. Die Dyson-Reihe wurde 1949 von Freeman J. Dyson [69, 70] aufgestellt.

Betrachtet wird ein System, dass durch folgenden zeitabhängigen HAMILTON-Operator beschrieben wird:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}(t) \quad (\text{D.1})$$

Wobei  $\mathcal{H}_0$  der HAMILTON-Operator des ungestörten Systems und  $\mathcal{H}_{int}(t)$  eine zeitabhängige Störung ist, wie beispielsweise die Einwirkung eines äußeren elektromagnetischen Feldes. Die Lösung kann mit Hilfe der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung bestimmt werden:

$$i\hbar \partial_t |\Psi, t\rangle = \mathcal{H} |\Psi, t\rangle. \quad (\text{D.2})$$

Im SCHRÖDINGER-Bild wird der Zustand des Systems in der Zeit entwickelt. Die zeitabhängige Störungstheorie ist jedoch besser im Wechselwirkungsbild (DIRAC-Bild) beschrieben. Schematisch lässt sich das Wechselwirkungsbild aus dem SCHRÖDINGER-Bild erzeugen, indem die freie Entwicklung der Zustände unterbunden wird:

$$|\tilde{\Psi}, t\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{H}_0} |\Psi, t\rangle. \quad (\text{D.3})$$

Hierbei stellt  $t_0$  einen willkürlichen Zeitpunkt dar. Der Störungsoperator wird mit Hilfe des störungsfreien Hamiltonian entwickelt:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{int} = e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{H}_0} \mathcal{H}_{int} e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{H}_0}. \quad (\text{D.4})$$

Damit wird die Zeitentwicklung der Zustände im Wechselwirkungsbild lediglich durch den zeitabhängigen Wechselwirkungsteil des HAMILTON-Operators getrieben.

**Herleitung:**

Die Entwicklungsgleichung für die Zustände im Wechselwirkungsbild wird wie folgt hergeleitet:

$$\begin{aligned}
 i\hbar\partial_t|\tilde{\Psi},t\rangle &= e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{H}_0}(-\mathcal{H}_0 + i\hbar\partial_t)|\Psi,t\rangle \\
 &= e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{H}_0}(-\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int})|\Psi,t\rangle \\
 &= e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{H}_0}\mathcal{H}_{int}e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{H}_0}e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{H}_0}|\Psi,t\rangle \\
 &= \tilde{\mathcal{H}}_{int}|\tilde{\Psi},t\rangle
 \end{aligned} \tag{D.5}$$

Unter Verwendung der Gleichungen (D.1-D.4).

Betrachtet wird nun der Fall, bei dem die Störung nur in einem bestimmten Zeitintervall eingeschaltet ist:

$$\mathcal{H}_{int}(t) = 0 \text{ für } t \notin [t_i, t_e] \tag{D.6}$$

Somit ist die Wellenfunktion  $|\tilde{\Psi},t\rangle$  für Zeiten kleiner  $t_i$  zeitunabhängig. Die Zeitentwicklung von einem Zeitpunkt  $t_0 < t_i$  nach  $t$  kann mit Hilfe eines Propagators  $\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0)$  beschrieben werden:

$$|\tilde{\Psi},t\rangle = \tilde{\mathcal{U}}(t, t_0)|\tilde{\Psi}, t_0\rangle \tag{D.7}$$

$\tilde{\mathcal{U}}$  ist unitär und erfüllt die Eigenschaften eines Zeitentwicklungsoperators:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathcal{U}}^\dagger(t, t_0)\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) &= \mathbb{1}, \quad \tilde{\mathcal{U}}(t_0, t_0) = \mathbb{1} \quad \text{und} \\
 \tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) &= \tilde{\mathcal{U}}(t, t_n)\tilde{\mathcal{U}}(t_n, t_{n-1}) \dots \tilde{\mathcal{U}}(t_2, t_1)\tilde{\mathcal{U}}(t_1, t_0).
 \end{aligned} \tag{D.8}$$

Bestimmt wird nun  $\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0)$  explizit durch Einsetzen in die SCHRÖDINGER-Gleichung im Wechselwirkungsbild (D.5):

$$i\hbar\partial_t\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) = \tilde{\mathcal{H}}_{int}\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0). \tag{D.9}$$

Gleichung (D.9) lässt sich unter Ausnutzung der Eigenschaften von  $\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0)$  (D.8) in integraler Form schreiben:

$$\tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1)\tilde{\mathcal{U}}(t_1, t_0) dt_1. \tag{D.10}$$



**Herleitung:**

Gleichung (D.10) wird aus Gleichung (D.9) durch Integration hergeleitet:

$$\begin{aligned}
 \int_{t_0}^t \mathrm{i}\hbar \frac{\partial \tilde{\mathcal{U}}(t_1, t_0)}{\partial t} dt_1 &= \mathrm{i}\hbar \tilde{\mathcal{U}}(t_1, t_0) \Big|_{t_0}^t = \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{U}}(t_1, t_0) dt_1 \\
 \tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) - \tilde{\mathcal{U}}(t_0, t_0) &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{U}}(t_1, t_0) dt_1 \\
 \tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) - \mathbb{1} &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{U}}(t_1, t_0) dt_1 \\
 \tilde{\mathcal{U}}(t, t_0) &= \mathbb{1} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{U}}(t_1, t_0) dt_1
 \end{aligned}$$

Unter Verwendung der Gleichungen (D.8).

Gleichung (D.10) kann als Iteration geschrieben werden. Für die nullte Ordnung ist:  $\tilde{\mathcal{U}}^{(0)}(t, t_0) = \mathbb{1}$ . Eine Näherung nullter Ordnung ist korrekt für Zeitpunkte  $t < t_i$ , da die Störung  $\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t < t_i) = 0$  ist. Durch Iteration lassen sich Näherungen höherer Ordnung finden:

$$\tilde{\mathcal{U}}^{(0)}(t, t_0) = \mathbb{1} \tag{D.11}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathcal{U}}^{(1)}(t, t_0) &= \mathbb{1} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{U}}^{(0)}(t_1, t_0) dt_1 \\
 &= \mathbb{1} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) dt_1
 \end{aligned} \tag{D.12}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathcal{U}}^{(2)}(t, t_0) &= \mathbb{1} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{U}}^{(1)}(t_1, t_0) dt_1 \\
 &= \mathbb{1} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \left[ \mathbb{1} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) dt_2 \right] dt_1 \\
 &= \mathbb{1} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) dt_1 + \left( \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{D.13}$$

$$\begin{aligned}
& \vdots \\
\tilde{\mathcal{U}}^{(n)}(t, t_0) &= \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{U}}^{(n-1)}(t_1, t_0) dt_1 \\
&= \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) dt_1 + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) + \dots \\
&\quad \dots + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \dots \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_n) \quad (D.14)
\end{aligned}$$

Im nächsten Schritt soll eine kompakte Form von Gleichung (D.14) gefunden werden. Betrachtet wird dazu zunächst der dritten Term in Gleichung (D.13):

$$\begin{aligned}
\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) + \\
&\quad + \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \quad (D.15)
\end{aligned}$$

Hierbei wurden lediglich die Namen der Zeitvariablen des zweiten Summanden vertauscht. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Integration. Der zweite Summand kann jedoch noch weiter umgeformt werden:

$$\int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \equiv \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \quad (D.16)$$

Betrachtet wird zur Erklärung Abbildung D.1. Die blaue und die rote Fläche in der Abbildung sind genau gleich groß, da  $t_1$  als auch  $t_2$  auf dem selben Intervall  $[t_0, t]$  definiert sind. Die blaue Fläche entspricht dem Doppelintegral auf der linken Seite in Gleichung (D.16) und die rote Fläche entspricht dem Doppelintegral auf der rechten Seite.

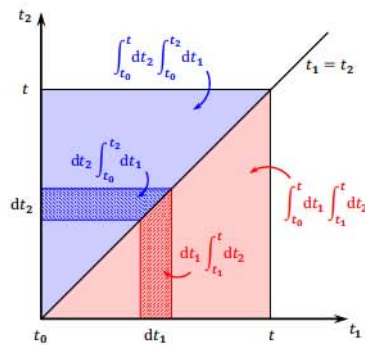


Abbildung D.1: Zur Verdeutlichung der Äquivalenz zweier Integrationswege aus Gleichung (D.15).

Durch Einsetzen von Gleichung (D.16) in Gleichung (D.15) wird folgender Zusammenhang erhalten:

$$\begin{aligned}
 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) + \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \\
 &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \left[ \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) + \right. \\
 &\quad \left. + \int_{t_1}^t dt_2 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \right] \quad (D.17)
 \end{aligned}$$

Es zeigt sich, dass die beiden Summanden in Gleichung (D.17) nicht ganz zusammenpassen, da  $\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1)$  und  $\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2)$  nicht zwingend vertauschen.<sup>1</sup> Es ist weiterhin festzustellen, dass im ersten Integral  $t_2 \leq t_1$  ist, weil  $t_2$  im Intervall  $[t_0, t_1]$  liegt. Im zweiten Integral ist jedoch  $t_1 \leq t_2$ , da  $t_1$  die untere Grenze für  $t_2$  bildet. Das bedeutet, dass in beiden Integralen der linke Term zu größeren und der rechte Term zu kleineren Zeiten gehört. Um die Integrale dennoch zusammenführen zu können, wird der Zeitordnungsoperator  $\mathcal{T}$  eingeführt:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{T}(\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1), \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \dots \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_n)) &= (\pm 1)^p \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_{a_1}), \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_{a_2}) \dots \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_{a_n}) \quad (D.18) \\
 \text{mit } t_{a_1} &\geq t_{a_2} \geq \dots \geq t_{a_n},
 \end{aligned}$$

wobei  $p$  die Anzahl der für die Zeitordnung benötigten Vertauschungen benachbarter Operatoren  $\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_i)$  angibt und „+“ gilt für kommutierende Operatoren und „−“ gilt, falls diese antikommutieren. Mit Hilfe von  $\mathcal{T}$  lassen sich die Summanden in

<sup>1</sup>Zwei Operatoren oder Matrizen vertauschen bzw. kommutieren, wenn  $\mathbf{AB} - \mathbf{BA} = 0$ . Die Kurzschreibweise ist  $[A, B] = 0$ .



Gleichung (D.17) zusammenfassen:

$$\begin{aligned}
 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \left[ \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \mathcal{T} \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) + \right. \\
 &\quad \left. + \int_{t_1}^t dt_2 \mathcal{T} \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \right] \\
 &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \mathcal{T} \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_2) \\
 &= \mathcal{T} \frac{1}{2!} \left[ \int_{t_0}^t dt_1 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \right]^2
 \end{aligned} \tag{D.19}$$

Diese Zusammenfassung kann für alle Entwicklungsterme von  $\widetilde{\mathcal{U}}^{(n)}(t, t_0)$  aus Gleichung (D.14) bewiesen werden und so wird für  $\widetilde{\mathcal{U}}^{(\infty)}(t, t_0) \equiv \widetilde{\mathcal{U}}(t, t_0)$  folgendes erhalten:

$$\begin{aligned}
 \widetilde{\mathcal{U}}(t, t_0) &= \mathcal{T} \left\{ \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) + \frac{1}{2!} \left[ \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \right]^2 + \dots + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{n!} \left[ \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \right]^n + \dots \right\} \\
 &= \mathcal{T} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[ \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1) \right]^n.
 \end{aligned} \tag{D.20}$$

An dieser Stelle wird die Exponentialfunktion in ihrer Form als Potenzreihe erkennbar:  $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$ .

$$\widetilde{\mathcal{U}}(t, t_0) = \mathcal{T} e^{\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t_1)} \tag{D.21}$$

Gleichung (D.21) ist als vereinfachte Notation für die DYSON-Reihe aus Gleichung (D.20) zu verstehen.

Analog zur Herleitung im Wechselwirkungsbild, lässt sich der Zeitentwicklungsoperator auch im SCHRÖDINGER-Bild herleiten:

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{T} e^{\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \mathcal{H}(t_1)} \tag{D.22}$$

## Anhang E

### Basis-Transformation

In der RT-TDDFT wird sowohl in der dünn besetzten als auch in der orthonormalen Basis gerechnet. Die KOHN-SHAM (KS) Matrix wird als dünn besetzte Matrix in kartesischen Koordinaten aus der zugehörigen Dichte bestimmt. Die Dichte bzw. die Orbital-Koeffizientenmatrix wird in der orthonormalen Basis propagiert. Somit ist eine Transformation der Dichte von der orthonormalen in die kartesische Basis nötig. Da die KS-Matrix für den Zeitentwicklungoperator benötigt wird, ist eine Transformation dieser Matrix von der dünn besetzten in die orthonormale Basis erforderlich.

Die KS-Matrix wird zunächst von der dünn besetzten in die kartesische Basis überführt. Anschließend wird diese Basis wiederum in eine atomzentrierte Basis  $\mathbf{F}_{\text{AO}}$  (AO Basis) transformiert. Danach kann die KS-Matrix wie folgt in die orthonormale Basis umgerechnet werden:

$$\mathbf{F}_{\text{ortho}} = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F}_{\text{AO}} \mathbf{X}, \quad \mathbf{X} = \tilde{\mathbf{S}} \frac{1}{\sqrt{\mathbf{s}}} \quad (\text{E.1})$$

Hierbei ist  $\mathbf{F}_{\text{ortho}}$  die KS-Matrix in der orthonormalen Basis,  $\mathbf{X}$  die Transformationsmatrix mit  $\tilde{\mathbf{S}}$  als Eigenvektor-Matrix und  $\mathbf{s}$  als Eigenwerte-Diagonalmatrix der Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$ .

Die Dichte wird entsprechend der Transformationsvorschrift folgendermaßen rücktransformiert:

$$\mathbf{D}_{\text{AO}} = \mathbf{X} \mathbf{D}_{\text{ortho}} \mathbf{X}^\dagger, \quad (\text{E.2})$$

wobei  $\mathbf{D}_{\text{AO}}$  die Dichte-Matrix in der AO Basis ist. Anschließend muss diese weiter in die kartesische und in die dünn besetzte Matrix transformiert werden, damit aus ihr wiederum die KS-Matrix bestimmt werden kann.





# Literatur

- [1] J. J. Goings, P. J. Lestrangle, X. Li, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1341 (siehe S. 1, 28).
- [2] M. R. Provorse, C. M. Isborn, *Int. J. Quantum Chem.* **2016**, *116*, 739–749 (siehe S. 1).
- [3] K. Lopata, N. Govind, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1344–55 (siehe S. 1, 3, 31, 34, 37, 54, 61, 62).
- [4] N. T. Maitra, K. Burke, C. Woodward, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 023002 (siehe S. 2).
- [5] R. Baer, Y. Kurzweil, L. S. Cederbaum, *Isr. J. Chem.* **2004**, *45*, 161–170 (siehe S. 2).
- [6] N. T. Maitra, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 220901 (siehe S. 2).
- [7] S. A. Fischer, C. J. Cramer, N. Govind, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 4294–303 (siehe S. 2).
- [8] C. O'Rourke, D. R. Bowler, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 102801 (siehe S. 2, 3, 37, 54).
- [9] TURBOMOLE, Entwicklungsversion 2019, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; verfügbar unter <http://www.turbomole.com> (siehe S. 3, 5, 20, 49).
- [10] A. Castro, M. A. Marques, A. Rubio, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3425–33 (siehe S. 3, 28, 37, 54).
- [11] J. Jakowski, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 224106 (siehe S. 3, 28, 34, 37, 54).
- [12] U. N. Morzan, F. F. Ramirez, M. B. Oviedo, C. G. Sanchez, D. A. Scherlis, M. C. Lebrero, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 164105 (siehe S. 3, 28, 31, 34, 37, 54).
- [13] J. Sun, J. Song, Y. Zhao, W. Z. Liang, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 234107 (siehe S. 3, 28, 34, 37, 54).

- [14] C.-L. Cheng, J. S. Evans, T. Van Voorhis, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 155112 (siehe S. 3, 34, 37).
- [15] W. Jia, D. An, L. W. Wang, L. Lin, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 5645–5652 (siehe S. 3, 54).
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B 864–B 871 (siehe S. 5, 23).
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, A 1133–A 1138 (siehe S. 5).
- [18] A. C. Cancio, D. Stewart, A. Kuna, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 084107 (siehe S. 5).
- [19] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89 (siehe S. 6).
- [20] G. G. Hall, *Proc. R. Soc. A* **1951**, *205*, 541–552 (siehe S. 6).
- [21] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412 (siehe S. 11).
- [22] A. Tokmakoff, Introductory Quantum Mechanics II, Interaction of Light with Matter (Spring 2009), [https://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-74-introductory-quantum-mechanics-ii-spring-2009/lecture-notes/MIT5\\_74s09\\_lec04\\_2.pdf](https://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-74-introductory-quantum-mechanics-ii-spring-2009/lecture-notes/MIT5_74s09_lec04_2.pdf) (02.01.2020) (siehe S. 13).
- [23] A. V. Benderskii, Modern Spectroscopy: a graduate course, Light-Matter Interaction, [http://sfgsfg.weebly.com/uploads/2/0/1/0/20107975/chapter\\_1\\_-\\_em\\_field\\_and\\_light-matter\\_interaction.pdf](http://sfgsfg.weebly.com/uploads/2/0/1/0/20107975/chapter_1_-_em_field_and_light-matter_interaction.pdf) (02.01.2020) (siehe S. 13).
- [24] T. Helgaker, The electronic Hamiltonian in an electromagnetic field, <https://trygvehelgaker.no/Pro> (02.01.2020) (siehe S. 13).
- [25] E. Runge, E. K. U. Gross, *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 997–1000 (siehe S. 23).
- [26] W. Magnus, *Comm. Pure Appl. Math.* **1954**, *7*, 649–673 (siehe S. 24).
- [27] S. Blanes, F. Casas, J. A. Oteo, J. Ros, *Phys. Rep.* **2009**, *470*, 151–238 (siehe S. 26).
- [28] D. Prato, P. W. Lamberti, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4640–4643 (siehe S. 26).
- [29] A. Iserles, S. P. Nørsett, *Phil. Trans. R. Soc. A* **1999**, *357*, 983–1019 (siehe S. 27).
- [30] A. Haidar, H. Ltaief, J. Dongarra in Proceedings of 2011 International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis, ACM, **2011**, S. 1–11 (siehe S. 31).
- [31] A. Haidar, H. Ltaief, J. Dongarra, *SIAM J. Sci. Comput.* **2012**, *34*, C249–C274 (siehe S. 31).



- [32] A. Haidar, J. Kurzak, P. Luszczek in In Proceedings of the International Conference on High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis, ACM, Denver, Colorado, **2013**, S. 1–12 (siehe S. 31).
- [33] F. Tisseur, J. Dongarra, *SIAM J. Sci. Comput.* **1999**, *20*, 2223–2236 (siehe S. 31).
- [34] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide*, 3. Aufl., Society for Industrial und Applied Mathematics, Philadelphia, PA, **1999** (siehe S. 31–33).
- [35] T. Dong, A. Haidar, S. Tomov, J. Dongarra in 2014 43rd International Conference on Parallel Processing, **2014**, S. 432–440 (siehe S. 32).
- [36] J. Kurzak, M. Gates, A. YarKhan, I. Yamazaki, P. Wu, P. Luszczek, J. Finney, J. Dongarra, SLATE Working Note 5: Parallel BLAS Performance Report, Techn. Ber. ICL-UT-18-XX, revision 03-2018, Innovative Computing Laboratory, University of Tennessee, **2018** (siehe S. 32).
- [37] F. Ding, B. E. Van Kuiken, B. E. Eichinger, X. Li, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 064104 (siehe S. 34, 37).
- [38] C. M. Isborn, X. Li, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 204107 (siehe S. 34, 37).
- [39] X. Li, J. C. Tully, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 084106 (siehe S. 34, 37).
- [40] X. Li, S. M. Smith, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, R. J. Levis, H. B. Schlegel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 233–239 (siehe S. 34, 37).
- [41] M. R. Provorse, B. F. Habenicht, C. M. Isborn, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 4791–802 (siehe S. 34, 37).
- [42] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169 (siehe S. 49).
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868 (siehe S. 49).
- [44] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577 (siehe S. 49).
- [45] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–305 (siehe S. 49).
- [46] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829 (siehe S. 49).



- [47] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41–51 (siehe S. 49).
- [48] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. J. Sabin, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3396–3402 (siehe S. 49).
- [49] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514–518 (siehe S. 49).
- [50] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242* (siehe S. 49).
- [51] M. Sierka, A. Hoge Kamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148 (siehe S. 49).
- [52] A. Sodt, J. E. Subotnik, M. Head-Gordon, *J Chem Phys* **2006**, *125*, 194109 (siehe S. 49).
- [53] R. Łazarski, A. M. Burow, M. Sierka, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 3029–41 (siehe S. 49, 53, 54).
- [54] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409–418 (siehe S. 49).
- [55] C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154 (siehe S. 49).
- [56] C. Hättig, A. Hellweg, A. Köhn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1159 (siehe S. 49).
- [57] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143 (siehe S. 49).
- [58] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518 (siehe S. 50).
- [59] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538 (siehe S. 50).
- [60] C. Hättig, A. Köhn, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6939 (siehe S. 50).
- [61] G. Tuerdi, P. Nizamidin, N. Kari, A. Yimit, F. Wang, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 5614 (siehe S. 60, 61).
- [62] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138–163 (siehe S. 61).
- [63] B. Minaev, Y. H. Wang, C. K. Wang, Y. Luo, H. Agren, *Spectrochim. Acta A* **2006**, *65*, 308–23 (siehe S. 61).
- [64] L. Papula, *Mathematische Formelsammlung: Für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, 12. Aufl., Springer Vieweg Verlag, **2017** (siehe S. 69).
- [65] B. Simeon, *Numerische Mathematik*, **2009** (siehe S. 70).
- [66] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc, **1996** (siehe S. 77).

- [67] H. Gies, Quantenmechanik II, 2014 (siehe S. 79).
- [68] A. Wipf, Quantenmechanik II, 1995 (siehe S. 79).
- [69] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* 1949, 75, 1736 (siehe S. 79).
- [70] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* 1949, 75, 486 (siehe S. 79).

## Publikationen

B. P. Rodrigues, C. Hühn, A. Erlebach, D. Mey, M. Sierka, L. Wondraczek: *Parametrization in Models of Subcritical Glass Fracture: Activation Offset and Concerted Activation*. **Front. Mater.** 4:20 (2017) 1-6.

C. Hühn, A. Erlebach, D. Mey, L. Wondraczek, M. Sierka: *Ab initio Energetics of Si-O Bond Cleavage*. **J. Comput. Chem.** 38 (2017) 2349-2353.

C. Hühn, L. Wondraczek, M. Sierka: *Dynamics of ultrathin gold layers on vitreous silica probed by density functional theory*. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 17 (2015) 27488-27495.

A. Erlebach, C. Hühn, R. Jana, M. Sierka: *Structure and magnetic properties of  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$  clusters ( $n = 1 - 5$ )*. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 16 (2014) 26421-26426.

C. Vlaic, C. Hühn, L. Grohmann, L. Schulze, S. Ivanov, D. Wang, P. Schaaf, A. Bund: *Electrochemical behavior of Si nanostructures in ionic liquids*. In „**Werkstofftechnik Aktuell**“, Bd. 7 (2012) 17-21.

A. Knauer, A. Csáki, F. Möller, C. Hühn, W. Fritzsche, M. Köhler: *Microsegmented Flow-Through Synthesis of Silver Nanoprisms with Exact Tunable Optical Properties*. **J. Phys. Chem. C** 116 (2012) 9251-9258.



## Konferenzbeiträge

- 05/2015 **WCAM - World Congress of Advanced Materials**  
Vortrag (eingeladen)  
Chongqing, China
- 09/2015 **16<sup>th</sup> International Conference on Density Functional Theory and its Applications**  
Poster (Gewinner des Poster Awards)  
Debrecen, Ungarn
- 09/2015 **51<sup>st</sup> Symposium on Theoretical Chemistry**  
Poster  
Potsdam, Deutschland
- 09/2016 **Society of Glass Technology - Centenary Conference**  
Vortrag  
Sheffield, Großbritannien
- 09/2016 **52<sup>nd</sup> Symposium on Theoretical Chemistry**  
Poster  
Bochum, Deutschland
- 08/2017 **53<sup>th</sup> Symposium on Theoretical Chemistry**  
Poster  
Basel, Schweiz
- 08/2017 **WATOC - World Association of Theoretical and Computational Chemists**  
Poster  
München, Deutschland
- 05/2019 **Bunsentagung**  
Vortrag  
Jena, Deutschland



## Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift





# Danksagung

Mein größter Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. Marek Sierka. Du hast mich in der gesamten Zeit hervorragend in allen Belangen unterstützt. Du gabst mir wissenschaftliche Anregungen, wenn ich nicht weiter wusste. Du hast mir Druck gemacht, wenn es nötig war und warst verständnisvoll, wenn ich etwas mehr Zeit brauchte. Ohne dich wäre mir diese Arbeit nicht gelungen.

Mein Dank gilt außerdem den GutachterInnen, die sich die Mühe machen diese Arbeit auf ihre wissenschaftliche Wertigkeit zu beurteilen und damit sehr viel Zeit ehrenamtlich für mich investieren.

Ein großer Dank geht auch an meine wundervolle Gruppe, mit der ich ein paar schöne freundschaftliche und kollegiale Jahre verbringen durfte. Dabei möchte ich mich besonders bei Andreas Erlebach, Christoph Bückmann, Ghada Belhadj Hassine, Lutz Neumann, Sandra Langner, Martin Becker, Mingzhe Chi, Roman Łazarski, Dr. Lukáš Grajciar und Stefan Hoffmann bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Holger Gies bedanken, bei dem ich die Möglichkeit zur Absolvierung meines Ergänzungsfachs „Quantenmechanik II“ hatte.

Des Weiteren möchte ich mich bei der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die guten Rahmenbedingungen bedanken. Zum einen für die finanzielle Unterstützung durch das Beschäftigungsverhältnis als wissenschaftliche Mitarbeiterin. Zum anderen für die Bereitstellung der benötigten Hardware in Form von Rechenclustern. Außerdem gilt mein Dank dem Dekanat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät, besonders Frau Ullrich und Frau Unkroth für die Hilfestellungen bei organisatorischen Fragen.

Ein weiterer Dank gilt der TURBOMOLE GmbH für die Bereitstellung der Software und der Möglichkeit meine Implementierung zielführend beizusteuern.

Ein großer Dank geht auch an meine lieben Freunde, sowie meinen wundervollen Ehemann Robert Müller, die sich die Mühe gemacht haben diese Arbeit Korrektur zu lesen. Hierbei gilt mein Dank Robert Müller, Dorothea Mey, Sören Paulke und Christoph Bückmann insbesondere für die inhaltlichen Anregungen und Carolin Bocklisch für die Bemerkungen bezüglich Grammatik und Rechtschreibung.

Zuletzt möchte ich meiner Familie danken. Ein großer Dank an meine tollen Eltern Cornelia und Holger Hühn, ohne die ich heute nicht hier stehen würde. Und ein großer Dank an meinen Bruder Ralf Jonas Hühn, mit dem ich wunderbare wissenschaftliche Diskussionen führen kann.

Der wichtigste Mensch in meinem Leben ist jedoch mein liebevoller Ehemann. Dein wissenschaftliches Feedback und der gewisse Druck waren für das Gelingen dieser Arbeit von zentraler Bedeutung. Ich liebe dich und danke dir von Herzen dafür!